

SÉRIE A N° 1348

N° D'ORDRE : 2217

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES CHAPAS

Chargé de cours

à la Faculté catholique des Sciences de Lyon.

1^{re} THÈSE. — ISOMÉRIE ET SOLUBILITÉ : RECHERCHES SUR LA SÉRIE
BENZÉNIQUE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

8 MAR 1932
devant la Commission d'examen.

Président : M. R. LESPIEAU.

Examineurs

{ MM. P. PASCAL.

E. DARMOIS.



LIBRAIRIE CATHOLIQUE EMMANUEL VITTE

LYON

PARIS

3, place Bellecour, 3

10, rue Jean-Bart, 10

1932

SÉRIE A N° 1348

N° D'ORDRE : 2217

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

GEORGES CHAPAS

Chargé de cours

à la Faculté catholique des Sciences de Lyon.

1^{re} THÈSE. — ISOMÉRIE ET SOLUBILITÉ : RECHERCHES SUR LA SÉRIE
BENZÉNIQUE.

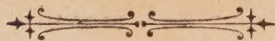
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

Président : M. R. LESPIEAU.

Examineurs { MM. P. PASCAL.
E. DARMOIS.



LIBRAIRIE CATHOLIQUE EMMANUEL VITTE

LYON

PARIS

3, place Bellecour, 3

10, rue Jean-Bart, 10

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, Professeur, Physique du globe.
Doyen honoraire M. MOLLIARD,

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.

Professeurs honoraires A. LEDUC,
E. HÉROUARD.
Émile PICARD.

R. PERRIER.

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.

N. Mécanique physique et expérimentale.

P. JANET Électrotechnique générale.

F. WALLERANT Minéralogie.

P. PAINLEVÉ Mécanique analytique et mécanique céleste.

M. CAULLERY Zoologie (Évolution des êtres organisés).

Émile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.

H. ABRAHAM Physique.

M. MOLLIARD Physiologie végétale.

E. CARTAN Géométrie supérieure.

Gabriel BERTRAND Chimie biologique.

Jean PERRIN Chimie physique.

L. LAPICQUE Physiologie générale.

M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.

G. URBAIN Chimie générale.

L. MARCHIS Aviation.

E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des trans-
formations.

A. COTTON Physique générale.

J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.

Charles FABRY Physique.

R. LESPIEAU Théories chimiques.

P. PORTIER Physiologie comparée.

Charles PÉREZ Zoologie.

É. BLAISE Chimie organique.

P.-A. DANGEARD Botanique.

Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.

E. RABAUD Biologie expérimentale.

G. JULIA Calcul différentiel et intégral.

Paul MONTEL Mécanique rationnelle.

V. AUGER Chimie appliquée.

P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.

O. DUBOSCQ Biologie maritime.

Eugène BLOCH Physique théorique et physique céleste.

A. MAILHE Étude des combustibles.

L. LUTAUD Géographie physique et géologie dynamique.

Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.

Ch. JACOB Géologie.

P. PASCAL Chimie minérale.

Léon BRILLOUIN Théories physiques.

E. ESCLANGON Astronomie.

H. BÉNARD Mécanique expérimentale des fluides.

MAUGUIN Minéralogie.

L. BLARINGHEM Botanique.

A. GUILLIERMOND Botanique (P. C. N.).

A. DENJOY Mathématiques générales.

A. DUFOUR Physique (P. C. N.).

E. PÉCHARD Chimie (Enseig^t P. C. N.)

A. GUILLET Physique.

M. GUICHARD Chimie minérale.

A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.

A. DEREIMS Géologie.

H. MOUTON Chimie physique.

L. DUNOYER Optique appliquée.

M. JAVILLIER Chimie biologique.

ROBERT-LÉVY Zoologie.

A. DEBIERNE Radioactivité.

E. DARMOIS Physique.

G. BRUHAT Physique.

F. PICARD Zoologie (Évolution
des êtres organisés).

L. JOLEAUD Paléontologie.

M. FRÉCHET Calcul des Probabilités
et Physique mathé-
matique.

M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.

BÉGHIN Mécanique théorique
des fluides.

FOCH Mécanique expérimentale
des fluides.

PAUTHENIER Physique (P. C. N.).

VILLEY Mécanique physique et
expérimentale.

DE BROGLIE Théories physiques.

LABROUSTE Physique du Globe.

FREUNDLER Chimie (P. C. N.).

PRENANT Zoologie.

P. JOB Chimie générale.

CHRÉTIEN Optique appliquée.

Secrétaire A. PACAUD.



A LA MÉMOIRE DE JOSEPH GILLET.

Témoignage de vive reconnaissance
d'un chercheur lyonnais.

A LA MÉMOIRE DE GASTON LEPERCQ

*Professeur aux Facultés catholiques
de Lyon.*

Témoignage d'indéfectible reconnaissance
de son élève.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR CAMILLE MATIGNON

Membre de l'Institut
Professeur au Collège de France.

Hommage de très vive reconnaissance.

A MONSIEUR LE COMTE M. DE SPARRE

*Membre correspondant de l'Académie des Sciences
Doyen de la Faculté catholique des Sciences de Lyon.*

Hommage de profonde reconnaissance
et de respectueux attachement.

INTRODUCTION

Les recherches théoriques et expérimentales qui vont être exposées ont pour but de déterminer l'influence de l'isomérisie sur le pouvoir dissolvant des dérivés bisubstitués du benzène. Les liquides répondant à cette désignation se rencontrent fréquemment dans des mélanges qui renferment plusieurs isomères, soit dans des produits naturels (goudron de houille), soit dans les produits fournis par la synthèse chimique ; leur séparation est difficile à cause de l'analogie souvent très grande de leurs propriétés physiques et chimiques. Par suite il fallait, en premier lieu, obtenir ces solvants dans un état de pureté garanti par leurs constantes physiques, dont les valeurs ne devaient pas varier par la répétition des traitements effectués au cours de leur purification.

Aux dérivés bisubstitués du benzène choisis, j'ai adjoint, dans le plan à mes expériences, les substances typiques représentées par un noyau benzénique monosubstitué, telles que le toluène, le chlorobenzène et le nitrobenzène. La connaissance de solubilité d'un même corps dans ces liquides devait me permettre de dégager l'influence d'un second substituant. D'ailleurs les données relatives aux solutions toluéniques, chlorobenzéniques et nitrobenzéniques sont plutôt rares et les résultats que l'on trouve dans la littérature sont parfois d'une exactitude médiocre, il est donc désirable de multiplier les déterminations pour ces systèmes qui présentent un intérêt réel pour la physico-chimie.

On ne saurait contester l'utilité des mesures de solubilité ; mais leur portée scientifique, même en tenant compte des influences de structure, ne va pas jusqu'au mécanisme profond du phénomène de la dissolution. Il est indispensable d'en développer le champ d'application en étudiant l'énergétique des mélanges binaires considérés. C'est pourquoi nous avons entrepris la détermination des chaleurs de dissolution dans les solvants appartenant à la série benzénique ; on sait que ces grandeurs sont liées à la variation de la solubilité avec la température. En raison de la similitude d'allure des systèmes binaires étudiés au point de vue statique, j'ai cru pouvoir limiter à deux de ces systèmes les mesures calorimétriques. Les conclusions qui s'en déduisent s'appliqueront, sans aucun doute, à toutes les solutions analogues. Mais les vérifications expérimentales auxquelles je procéderai dans la suite étendront nos connaissances, encore très bornées, sur la calorimétrie des solutions formées de deux constituants organiques.

Le problème qui vient d'être énoncé nécessite donc l'emploi de corps extrêmement purs ; c'est la condition que, dès le début de mes recherches, je me suis efforcé de réaliser. D'autre part, la mesure des solubilités supposait une méthode très précise, capable de faire ressortir de petites différences de concentration, comme le laissait prévoir la grande analogie des isomères bisubstitués du

benzène ; en conséquence, mes expériences utilisant le toluène comme solvant ont été répétées et leur technique, modifiée jusqu'à ce que la fidélité des résultats obtenus soit celle que l'on peut attendre des meilleurs procédés d'analyse chimique. De la comparaison des solubilités ainsi déterminées il était possible de déduire les lois qui traduisent l'influence de l'isomérie ; dans le cas où ces lois n'apparaîtraient pas d'une manière indiscutable, les données expérimentales recueillies restaient acquises en attendant que des vues théoriques plus pénétrantes permettent de les classer et de les interpréter d'une manière satisfaisante.

Les relations entre l'isomérie et la solubilité ont provoqué dans ces dernières années quelques recherches systématiques ; mais leurs auteurs se sont bornés à mettre quelques groupes d'isomères en présence d'un ou plusieurs solvants non susceptibles d'isomérie. L'étude comparative des propriétés dissolvantes des isomères liquides est toujours restée hors du champ de l'expérience. Le présent travail vient combler partiellement cette lacune ; de plus, il vise à étendre les recherches au cas où les deux constituants d'une solution sont doués d'isomérie. Si l'on veut bien admettre que la formation d'un mélange homogène suppose une affinité entre ses deux constituants, on reconnaîtra que mon travail apporte une contribution au problème fondamental de la chimie générale.

Je suis heureux d'exprimer ici à M. le Professeur Camille MATTIGNON mes sentiments de très vive reconnaissance pour le bienveillant intérêt qu'il a manifesté pour mes recherches, par ses conseils et par toutes les facilités qu'il a bien voulu me donner en cours d'exécution.

Le présent travail comporte les divisions suivantes :

CHAPITRE PREMIER. — Isomérie et solubilité ; état du problème.

- II. — Expression numérique de la solubilité.
- III. — Thermodynamique des solutions saturées.
- IV. — Description des corps étudiés.
- V. — Détermination des solubilités.
- VI. — Résultats des mesures de solubilité.
- VII. — État moléculaire des corps dissous.
- VIII. — Calorimétrie des solutions.

Considérations théoriques sur les résultats expérimentaux.

Résumé et conclusions.

CHAPITRE PREMIER

ISOMÉRIE ET SOLUBILITÉ

ÉTAT DU PROBLÈME.

La littérature chimique reproduit fréquemment cette idée fort ancienne que l'aptitude de deux corps à former des mélanges homogènes est liée à l'analogie de leur constitution chimique.

I. OSTROMYSSLENSKY ¹ applique cette remarque aux composés organiques et en déduit les trois lois suivantes :

- 1° Tout composé se dissout dans ses homologues ;
- 2° Tous les isomères de position sont solubles les uns dans les autres ;
- 3° Pour un même substituant, tous les dérivés polysubstitués d'un corps donné se dissolvent les uns dans les autres.

Cette théorie repose, en somme, sur l'hypothèse d'une similitude des propriétés moléculaires des deux constituants de la solution, similitude résultant de la présence dans leurs molécules des mêmes radicaux. L'influence de l'oxhydride sur la solubilité mutuelle de deux corps donne à cette hypothèse une force considérable qu'aucune exception, à notre connaissance, ne vient diminuer : les hydrocarbures sont extrêmement peu solubles dans l'eau, leurs dérivés hydroxylés (alcools et phénols) le sont nettement plus et leur solubilité augmente rapidement avec le nombre des groupes OH introduits dans leur molécule. Il serait facile d'accumuler les exemples du rôle joué par un radical particulier sur la solubilité mutuelle de deux composés qui le possèdent ; ils sont, peut-on dire, intuitifs pour les chimistes organiciens.

Considérons maintenant un groupe d'isomères de position dont les solubilités dans un certain liquide sont connues ; en quelle relation sont-elles avec la constitution des corps dissous ? CARNELLEY et THOMSON ² ont posé la question et, après avoir rassemblé les données existant à leur époque, ont énoncé les règles suivantes :

1° *Dans toute série de composés organiques isomères, l'ordre des solubilités est le même que l'ordre des fusibilités, c'est-à-dire que le composé le plus fusible est aussi le plus soluble.*

2° *L'ordre des solubilités prévu par la première règle pour un groupe d'acides isomères s'étend aussi à tous les sels de ces acides de telle sorte que les sels de l'acide le plus fusible et le plus soluble sont plus solubles que les sels correspondants du moins fusible et du moins soluble des acides.*

3° *Pour tout groupe de composés isomères, l'ordre des solubilités est indépendant de la nature du solvant.*

4° *Le rapport des solubilités de deux isomères dans un solvant quelconque est sensiblement constant et indépendant de la nature du solvant.*

La statistique de CARNELLEY et THOMSON fait ressortir la grande approximation obtenue dans la prévision de l'ordre des solubilités par l'application des trois premières propositions. Pour vérifier la dernière, CARNELLEY et THOMSON ont déterminé les solubilités à 20°C des nitranilines *m* et *p* dans treize solvants ; leurs résultats montrent que la relation quantitative annoncée par la quatrième règle n'est que grossièrement approchée, le rapport des solubilités de la métanitriline et de la paranitriline varie, en effet, entre 1,15 et 1,48.

Les exceptions à la première règle ne sont pas très nombreuses ; après la publication de leur mémoire, plusieurs expérimentateurs ont signalé trois cas qui méritent d'être rappelés en raison de leur connexion avec l'objet de mes propres expériences :

a) Les acides oxybenzoïques ³ fondent à des températures croissant dans l'ordre :

o, m, p ;

leurs solubilités dans l'eau décroissent dans l'ordre :

m, p, o

b) Les nitrochlorobenzènes *m* et *p* en solution dans l'aniline ⁴ obéissent à la règle de CARNELLEY et THOMSON au-dessus de — 2,5° ; mais ils ne la suivent pas aux températures plus basses, leurs courbes de solubilité se coupant à — 2° 5. A ce sujet les auteurs reproduisent une remarque de B. ROOZEBOOM ⁵ qui dénie toute signification à la règle lorsque les courbes de solubilité de deux isomères se rencontrent.

c) De la même façon, le *p*-dinitrobenzène est moins soluble dans l'aniline que l'isomère ortho au-dessus de 10°, suivant l'ordre de leurs fusibilités ; au-dessus de 10°, l'ordre des solubilités est inversé ^{4a}.

En 1907, BOGOJAWLENSKI, BOGOLJUBOW et WINOGRADOW ⁶ ont déterminé les courbes de solubilité des groupes suivants de dérivés bisubstitués de benzène : nitrochlorobenzènes, nitrobromobenzènes, nitrophénols et nitranilines, — dans les solvants : benzène, nitrobenzène, dibrométhylène symétrique, eau. Ils concluent à la validité de la première règle de CARNELLEY et THOMSON ; mais le rapport des solubilités de deux isomères dans les quatre solvants ne reste pas constant, comme le voudrait la quatrième règle.

Les règles de CARNELLEY et THOMSON établissent un parallélisme manifeste entre la fusion et la dissolution ; dans les deux phénomènes, on assiste à la destruction de l'édifice cristallin du constituant solide, dans le premier cas, par l'effet d'une élévation de température qui, en intensifiant l'agitation thermique des éléments

du réseau cristallin, les soustrait aux forces de cohésion, dans le second cas, par une action particulière du solvant dont les molécules peuvent s'unir temporairement avec celles du constituant cristallisé et les disperser ensuite dans la phase liquide. Mais la dissolution de la matière rappelle aussi la vaporisation ; l'analogie entre la fusion et la vaporisation qui apparait dans les lois qui les régissent est limitée par la différence entre les modes d'action des forces moléculaires dans un solide cristallisé et dans un liquide ; à ce point de vue une solution ne diffère pas essentiellement d'un liquide pur. Les travaux de N. V. SIDGWICK et de ses collaborateurs ⁷⁻¹⁸, à leur point de départ, avaient pour but de comparer la volatilité et la solubilité des dérivés du benzène ; ils ont étudié de préférence les équilibres entre deux phases liquides, car lorsqu'on opère au-dessous du point de fusion du corps dissous, l'influence des forces du réseau cristallin s'ajoute, disent-ils, aux actions entre les molécules du solvant et du corps dissous.

La liste des composés utilisés par N. V. SIDGWICK comprend : crésols, nitrophénols, dinitrophénols ; acides benzoïque, phénylacétique, β -phénylpropionique, toluïques, chlorobenzoïques, nitrobenzoïques, oxybenzoïques, oxytoluïques, aldéhydobenzoïques ; aldéhydes nitrobenzoïques, oxybenzoïques, oxytoluïques ; nitranilines, chloranilines, phénylènediamines et dérivés monoacétylés, aminophénols. Il a pris comme solvants l'eau et le benzène pour la plupart des corps précédents ; pour quelques acides benzoïques substitués, il a considéré, en outre, l'alcool éthylique, l'alcool butylique normal et l'heptane normal.

Les résultats expérimentaux ont amenés SIDGWICK à distinguer, parmi les produits de substitution du benzène, les dérivés *normaux* et les dérivés *anormaux*. Les isomères bisubstitués normaux sont caractérisés par les propriétés suivantes :

1° Leurs points d'ébullition s'échelonnent sur un intervalle de 10° ; par suite, leurs tensions de vapeur sont peu différentes.

2° Leurs solubilités dans l'eau sont peu différentes.

Ces propriétés appartiennent à tous les dérivés bisubstitués dont l'un des substituants est —R, ou —RO, ou —COOR (R représentant un radical alcoolique). Deux autres substituants rendent anormaux les isomères polysubstitués ; alors, l'écart des points d'ébullition peut atteindre 80°, les solubilités dans l'eau sont très différentes et, lorsque le groupe OH est l'un des substituants, l'isomère ortho est bien moins soluble dans l'eau que les isomères méta et para, malgré sa plus grande volatilité ; l'ordre des solubilités diffère donc de celui des volatilités. Ajoutons que, chez les groupes d'isomères anormaux, l'ordre des solubilités n'est pas le même pour l'eau et le benzène ; ceci confirme les résultats de WALKER et WOOD ³ relativement aux acides oxybenzoïques.

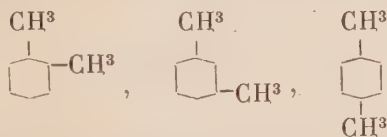
Si l'on envisage dans toute son étendue le problème de l'isomérisie, il faut bien admettre que les forces du réseau cristallin sont aussi sous la dépendance de la structure moléculaire et, à ce point de vue, il serait très désirable de voir se développer les recherches sur la structure des cristaux de substances isomères. C'est pourquoi je n'ai pas adopté la restriction de SIDGWICK ; tout au contraire, mes mesures de solubilité ont été constamment effectuées sur des systèmes comportant une phase solide.

Les recherches de SIDGWICK fournissent de précieux renseignements sur la solubilité des isomères dans deux solvants typiques, l'eau et le benzène, de plus, elles permettent d'apprécier l'influence de nombreux substituants sur l'équilibre des systèmes étudiés. Dans le même ordre d'idée, il faut encore mentionner le travail de CARRICK ¹⁹ sur la solubilité des nitrophénols dans l'eau, l'acétone, l'éther et le benzène. A leur tour, les chimistes américains JOHNSTON, ANDREWS, KOHMAN, COLLETT ²⁰⁻²⁵ ont étudié les relations de solubilités chez les composés organiques isomères, en vue d'élucider le mécanisme de leurs réactions et, en particulier, de découvrir les facteurs qui déterminent la position prise dans le noyau benzénique par un second substituant par rapport au substituant déjà présent ; cet objectif a été visé par de nombreux chimistes ; il faut reconnaître que la voie choisie par JOHNSTON et ses collaborateurs paraît devoir l'atteindre d'une manière très indirecte ; toutefois, si rien dans leurs conclusions ne rappelle leur but initial, on ne peut nier que les propriétés physiques procèdent de la structure d'un corps aussi bien que les propriétés chimiques et pourront servir à prévoir celles-ci lorsque nos connaissances sur la constitution de la matière seront suffisamment développées ; les efforts tentés pendant ces dernières années pour adapter la notation chimique aux récentes découvertes de l'électronique montrent la réalité de cette nouvelle orientation de la chimie organique. Les systèmes étudiés par JOHNSTON peuvent être divisés en deux classes ; la première classe comprend des dérivés bisubstitués du benzène avec des solvants courants : alcool, acétone, acétate d'éthyle, chloroforme, benzène, éther, tétrachlorure de carbone ; l'autre classe comprend les systèmes formés par deux isomères de position, chaque groupe de trois isomères, ortho, méta et para fournissant trois systèmes ; on a déterminé ainsi la solubilité mutuelle des dinitrobenzènes, des nitrochlorobenzènes, des nitranilines. La conclusion qui se déduit des mesures mérite d'être signalée : les mélanges liquides de deux isomères constituent des *solutions idéales* (v. chap. III) ; par suite, il est possible de calculer leur composition à la saturation au moyen du point de fusion et de la chaleur latente de fusion de l'isomère formant la phase cristallisée.

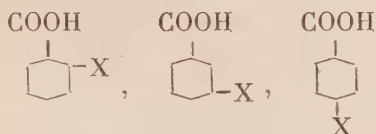
Outre les publications précédentes, je citerai encore le mémoire de von AUWERS, MANN et GIERIG ²⁶ sur la relation entre la constitution et les propriétés cryoscopiques des solvants ; bien que les solvants utilisés ne comportent pas d'isomères et que les conclusions de ce travail, comme celles des recherches de SIDGWICK, précisent seulement le rôle des différents substituants sur la propriété considérée, il ne sera pas inutile de s'y reporter.

Par les travaux que je viens de mentionner et qui ont été effectués pour la plupart dans ces dix dernières années, la science physicochimique s'est enrichie de nombreuses données sur la solubilité des dérivés du benzène. Or, une région du champ des expériences possibles est restée absolument inexplorée, c'est sur cette région que j'ai voulu porter mes investigations. Tous les solvants mis en œuvre par les savants nommés sont des liquides usuels et, à part le benzène, ils n'ont, au point de vue structural, aucune parenté avec les corps cristallisés dissous. Cette parenté est, au contraire

très accentuée entre les deux constituants du système formé, par exemple, de l'un des trois xylènes :



comme solvant, et de l'un des trois acides benzoïques substitués



comme corps dissous.

Si l'influence de la configuration sur la solubilité est prépondérante, on devra trouver que l'acide *o*-X-benzoïque est plus soluble dans l'*o*-xylène que dans le *m*-xylène et dans le *p*-xylène et de même pour les deux autres couples de corps de même configuration. Toutes les mesures de solubilités que j'ai entreprises ont eu pour but de soumettre cette idée à l'épreuve de l'expérience.

CHAPITRE II

EXPRESSION NUMÉRIQUE DE LA SOLUBILITÉ

La composition d'un système homogène de deux constituants peut être représentée de plusieurs manières que l'on trouve utilisées assez arbitrairement par les expérimentateurs, ce qui rend laborieuse la comparaison de leurs résultats.

1^o GAY-LUSSAC adoptait la concentration pondérale rapportée au solvant, c'est-à-dire le rapport du poids du corps dissous au poids du solvant ou, si l'on veut, le poids du corps dissous dans 100 grammes de solvant. Lorsque le corps dissous est très soluble, — c'est le cas des corps miscibles, c'est-à-dire solubles en toutes proportions, — le coefficient de solubilité ainsi défini peut devenir infiniment grand, ceci est un inconvénient pour la représentation graphique des équilibres.

2^o ÉTARD, dans ses recherches sur la solubilité des sels métalliques dans l'eau, employait aussi la concentration pondérale mais en la rapportant au poids total de la solution ; ainsi le coefficient de solubilité d'après ÉTARD est le poids du corps dissous dans 100 grammes de sa solution saturée ; ses variations sont toujours limitées entre 0 et 100. De plus les coefficients de solubilité c_1 , c_2 des constituants d'une solution saturée sont liés par la relation évidente :

$$c_1 + c_2 = 100 ;$$

cette relation est symétrique, par suite elle n'implique pas la distinction entre corps dissous et solvant. Avec ce mode d'expression, ÉTARD a montré que les courbes de solubilité dans l'eau d'un grand nombre de sels métalliques étaient des droites.

3^o L'utilité des concentrations normales, dites encore normalité, molarité, employées en analyse volumétrique n'est pas contestable. Dans ce système, on indique la masse du corps dissous ou plutôt le nombre de molécules-grammes contenu dans un volume donné (1 litre) de la solution. L'emploi de la molarité dans les recherches théoriques nécessite souvent la connaissance de la masse spécifique de la solution et, par suite, de sa loi de dilatation.

4^o En Chimie physique, il faudra donner la préférence à une expression de la solubilité qui fasse intervenir les nombres relatifs de molécules en présence. Autrefois les masses moléculaires étaient utilisées surtout par les chimistes pour indiquer d'une façon simple les quantités de matière entrant en réaction ; alors que la notion de molécule ne s'imposait pas comme une réalité, les grandeurs physiques étaient rapportées aux unités courantes de masse ou

de volume. La fécondité des théories moléculaires s'est manifestée d'une manière éclatante, par exemple, dans la découverte de la constance du volume moléculaire des corps gazeux (à l'état parfait), de la constance de la chaleur atomique des métaux, etc. D'autres lois physiques simples peuvent s'énoncer en considérant les chaleurs moléculaires; ainsi l'entropie moléculaire de fusion, quotient de la chaleur moléculaire de fusion par la température thermodynamique de fusion, est sensiblement constante; il en est de même de l'entropie de vaporisation; la classification périodique des éléments a trouvé un argument de valeur dans la loi de succession des volumes atomiques, etc., etc...

Dans cette idée, la composition d'un mélange homogène doit être exprimée par les nombres relatifs de molécules de ses constituants; désignons-les par $n_1, n_2, n_3, \dots$; le nombre total des molécules en solution est;

$$n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots$$

Divisons les deux membres de cette égalité par n :

$$1 = \frac{n_1}{n} + \frac{n_2}{n} + \frac{n_3}{n} + \dots;$$

nous faisons apparaître les rapports

$$N_1 = \frac{n_1}{n}, \quad N_2 = \frac{n_2}{n}, \quad N_3 = \frac{n_3}{n}, \quad \dots,$$

que nous appellerons *fractions* ou *concentrations moléculaires*; la fraction moléculaire de l'un des constituants sera le rapport du nombre de ses molécules au nombre total des molécules en solution. Nous aurons:

$$N_1 + N_2 + N_3 + \dots = 1;$$

ou simplement pour un mélange binaire;

$$N_1 + N_2 = 1.$$

Lorsque la solubilité d'un constituant augmente indéfiniment en tendant vers la miscibilité, sa fraction moléculaire N_2 dans sa solution saturée, tend vers l'unité.

Soient M_1, M_2 , les masses moléculaires des deux constituants de la solution; on passe des fractions moléculaires aux concentrations pondérales d'ÉTARD par les formules:

$$c_1 = 100 \frac{N_1 M_1}{N_1 M_1 + N_2 M_2}, \quad c_2 = 100 \frac{N_2 M_2}{N_1 M_1 + N_2 M_2}.$$

Quelques auteurs ont utilisé les concentrations moléculaires. Dans la monographie de HILDEBRAND, *Solubility*²⁷, à laquelle je me référerai souvent, ce savant définit les fractions moléculaires et annonce son intention de les employer à l'exclusion de tout autre expression de la solubilité; il montre la différence des conclusions qui se déduisent des deux modes d'expression sur l'exemple suivant (p. 21):

Solubilité à 25° dans le benzène	Concentration pondérale	Fraction moléculaire
du <i>p</i> -dibromobenzène	45,5	0,217
du naphthalène	40,1	0,290

D'après les concentrations pondérales, on dirait que le *p*-dibromobenzène est plus soluble que le naphthalène tandis que c'est la proposition inverse qui est vraie d'après les fractions moléculaires ; et le physicochimiste acceptera cette dernière conclusion, car les molécules de naphthalène sont plus nombreuses que celles de dibromobenzène parmi les molécules de benzène dans les deux solutions saturées.

Sans l'introduction des concentrations moléculaires, les théories modernes sur la solubilité n'auraient pu s'édifier et il est très désirable que l'usage de ce mode d'expression se généralise, ce qui n'empêche pas d'indiquer aussi les concentrations pondérales pour la commodité des travaux de laboratoire. En conséquence, les résultats des mesures de solubilité effectuées au cours de mes recherches seront donnés en fractions moléculaires et en concentrations pondérales d'après GAY-LUSSAC.

CHAPITRE III

THERMODYNAMIQUE DE LA SOLUTION SATURÉE

La dissolution est un phénomène qui se produit spontanément lorsque le solvant et le corps dissous se trouvent au contact. Comme pour tous les phénomènes de ce genre, il est possible d'imaginer un dispositif permettant de recueillir du travail mécanique par dissolution, ce dispositif pourra comporter un piston semi-perméable au moyen duquel la dissolution s'effectuera d'une manière réversible. Alors on en obtiendra le travail maximum et, à température constante, ce travail mesurera l'énergie libre de la dissolution. L'expression du travail maximum donnera une relation entre les grandeurs liées au phénomène, c'est-à-dire entre son effet thermique, la concentration finale de la solution et la température.

Le calcul a été fait par M. LE CHATELIER ²⁸, puis par SCHRÖDER ²⁹. M. LE CHATELIER considère la vaporisation d'une molécule-gramme du solvant et introduit dans l'expression du travail mis en jeu la valeur de la tension de vapeur saturante donnée par l'équation des gaz parfaits ; de plus il admet la loi de WÜLLNER exprimant la proportionnalité de l'abaissement relatif de la tension de vapeur du solvant à la concentration de la solution. Dans la formule obtenue figure le coefficient de proportionnalité de cette loi, ainsi que le nombre caractérisant l'hydratation de la phase solide.

Le calcul de SCHRÖDER se rapporte à la dissolution du constituant solide par passage osmotique d'une quantité de solvant capable d'en dissoudre une molécule-gramme. Il fait intervenir, comme le raisonnement de LE CHATELIER, la quantité de chaleur mise en jeu par la dissolution de cette molécule-gramme dans une masse très grande de solution infiniment voisine de la saturation ; cette *chaleur limite* de dissolution est supposée indépendante de la température et égale à la chaleur de fusion de la phase solide, la miscibilité devenant complète à son point de fusion ; enfin la loi de tonométrie est aussi supposée valable.

G. N. LEWIS ³⁰ a simplifié les hypothèses formulées au cours de ces démonstrations en définissant la *solution parfaite* ou *idéale*, abstraction semblable à la notion de gaz parfait et qui donne une base uniforme pour la discussion des propriétés des solutions.

Si, dans un mélange binaire, les molécules de chaque constituant sont soumises à des forces à peu près identiques à celles qui s'exercent dans les deux liquides purs, il est possible de calculer la tension partielle de la vapeur de chacun d'eux d'après la composition du mélange. Soient p' , p'' les tensions maxima des deux liquides purs I et II à une température déterminée ; dans la solution dont la composition est définie par les fractions moléculaires N' , N'' ,

on comprend que la tension de vapeur de chaque constituant sera réduite dans un rapport égal à sa fraction moléculaire ; les tensions partielles p' , p'' des deux vapeurs dans la phase gazeuse seront donc :

$$\left. \begin{array}{l} p' = n' p_0' \\ p'' = n'' p_0'' \end{array} \right\} \quad (1)$$

Nous justifions ces égalités par le raisonnement suivant : considérons un liquide pur formé de molécules identiques ; établissons une distinction entre deux catégories de molécules, comme nous distinguerions dans un tas de boules des boules blanches et des boules rouges ; il est clair que dans l'atmosphère surmontant le liquide les deux espèces de molécules se trouvent dans le même rapport n'/n'' que dans la phase liquide, par suite

$$\frac{p'}{p''} = \frac{n'}{n''}$$

ou

$$\frac{p'}{p' + p''} = \frac{n'}{n' + n''} = n',$$

n' est la fraction moléculaire de l'une des catégories de molécules. $p' + p''$ est la tension de vapeur p_0 du liquide, en ne faisant pas la distinction entre les deux catégories. Si maintenant on assimile ces dernières à deux espèces chimiques différentes, on a bien

$$\frac{p'}{p_0} = n'.$$

La loi de tonométrie de RAOULT, relative aux solutions très diluées, est une conséquence des équations (1) ; en effet, la première peut s'écrire :

$$\frac{p_0 - p'}{p_0} = \frac{1 - n'}{1} = \frac{n''}{1}.$$

Si la concentration du constituant II (corps dissous) est très petite, la fraction moléculaire n' de l'autre (solvant) peut être confondue avec l'unité et la dernière équation exprime que l'abaissement relatif de la tension de vapeur du solvant est égal au rapport du nombre des molécules du corps dissous au nombre de celles du solvant ; on retrouve donc bien la loi de RAOULT pour les solutions étendues.

Il faut bien souligner que la notion de solution idéale implique la plus grande analogie entre les molécules des constituants, de telle sorte qu'une molécule de chaque espèce soit soumise dans le mélange à des actions sensiblement égales à celles qui s'exercent dans chacun des liquides purs. Réciproquement, si les molécules du constituant I éprouvent dans le mélange des attractions inférieures (ou supérieures) aux forces intermoléculaires dans le liquide I, la concentration de la vapeur I dans la phase gazeuse sera plus grande (ou plus petite) que la valeur donnée par l'équation (1).

Le développement de la théorie de la solution idéale conduit aux propriétés suivantes que je me borne à énoncer :

1° Une solution idéale est une solution qui obéirait à la loi de tonométrie généralisée exprimée par les équations (1) à toute température et sous toute pression.

2° La formation d'une solution idéale à partir des deux liquides purs s'effectue sans effet thermique; par suite, la chaleur de dissolution d'un solide est égale à sa chaleur de fusion supposée mesurée à la température de la solution.

3° La formation d'une solution idéale à partir des deux liquides purs s'effectue sans variation de volume.

Nous pouvons maintenant donner la démonstration de la formule de LE CHATELIER-SCHRÖDER en utilisant la notion de solution idéale (cf. HILDEBRAND, *loc. cit.*, p. 35):

L'équilibre des deux phases condensées (solution et cristaux du corps dissous) exige que la tension de la vapeur du corps dissous émise par la solution soit égale à celle de la phase solide. Désignons par p_s la tension de sublimation du corps dissous et par p'_2 la pression de sa vapeur dans la phase gazeuse; on a:

$$p'_2 = p_s.$$

Maintenant si l'on considère le liquide surfondu à la température de la solution, sa tension de vapeur est p_2 et la loi des solutions idéales donne:

$$p'_2 = N_2 p_2$$

N_2 étant la fraction moléculaire du corps dissous; par suite

$$\frac{p_s}{p_2} = N_2.$$

L'application des principes de la thermodynamique aux deux systèmes: liquide + vapeur, solide + vapeur, pour le corps dissous conduit aux deux équations de CLAPEYRON

$$L_v = T(u'_v - u_l) \frac{dp_2}{dT},$$

$$L_s = T(u_v - u_s) \frac{dp_s}{dT},$$

en désignant par

T , la température absolue;

L_v , la chaleur de vaporisation du corps dissous;

L_s , sa chaleur de sublimation;

u_s , le volume du solide à la température T ;

u_l , — du liquide — — — T ;

u_v , — de la vapeur en équilibre avec la phase solide;

u'_v , — — — — — la phase liquide.

Toutes les variables d'extensité (volumes, quantités de chaleur) se rapportent à une même quantité du corps dissous, ici à la molécule-gramme; de plus, nous supposons que les quantités de chaleur L_v , L_s sont exprimées en unités de travail, ce qui évitera l'introduction de l'équivalent mécanique de la calorie.

Les deux équations précédentes peuvent s'écrire :

$$\frac{dp_2}{p_2} = d \log p_2 = \frac{L_v}{p_2(u'_v - u_1)T} dT,$$

$$\frac{dp_s}{p_s} = d \log p_s = \frac{L_s}{p_s(u_v - u_s)T} dT;$$

en les retranchant membre à membre, il vient :

$$d \log \frac{p_s}{p_2} = d \log N_2 = \left[\frac{L_s}{p_s(u_v - u_s)} - \frac{L_v}{p_2(u'_v - u_1)} \right] \frac{dT}{T}.$$

Si l'on néglige les volumes spécifiques u_s et u_1 des phases condensées (solide et liquide), il reste :

$$d \log N_2 = \left(\frac{L_s}{p_s u_v} - \frac{L_v}{p_2 u'_v} \right) \frac{dT}{T}.$$

La vapeur peut être assimilée à un gaz parfait, par suite on a :

$$p_s u_v = p_2 u'_v = R T,$$

l'équation étant écrite pour une molécule-gramme du corps dissous. Alors :

$$d \log N_2 = (L_s - L_v) \frac{dT}{RT^2},$$

$$= \frac{L_f}{RT^2} dT,$$

L_f étant la chaleur de fusion ; en définitive :

$$\frac{d \log N_2}{dT} = \frac{L_f}{RT^2}. \quad (2)$$

Telle est la formule de LE CHATELIER-SCHRÖDER. Les hypothèses ou approximations qui ont été faites dans le raisonnement sont les suivantes :

1° la solution considérée est idéale (validité de la loi de RAOULT) ;

2° les volumes spécifiques des phases condensées sont négligeables devant celui de la vapeur saturante ;

3° la vapeur saturante est assimilable à un gaz parfait.

Cette dernière approximation est certainement acceptable aux températures peu élevées et d'autant plus que le constituant considéré est moins volatil. Si l'on n'admettait pas la seconde approximation, on conserverait au second membre de (2) un terme correctif, dont le rapport au terme principal serait, au plus, de l'ordre de grandeur du rapport u/u_v des volumes spécifiques de l'une des phases condensées et de la phase gazeuse, ce rapport pour un corps difficilement sublimable ne saurait atteindre 1/1000.

La relation (2) est l'équation différentielle de la courbe de solubilité ; pour l'intégrer d'une manière rigoureuse, il faudrait connaître la loi de variation de la chaleur de fusion L_f en fonction de

la température. Pour les corps les plus étudiés, on connaît une formule linéaire :

$$L_f = A + BT,$$

applicable dans un intervalle de température plus ou moins étendu, le coefficient de température B ayant pour valeur,

$$B = \frac{dL_f}{dT} = C_1 - C_s,$$

C_1 et C_s étant les chaleurs spécifiques moléculaires du solide et du liquide.

Remplaçons L_f par sa valeur dans (2) et séparons les variables :

$$\begin{aligned} d \log N_2 &= \frac{A + BT}{RT^2} dT \\ &= \frac{A}{R} \frac{dT}{T^2} + \frac{B}{R} \frac{dT}{T} ; \end{aligned}$$

intégrons :

$$\log N_2 = -\frac{A}{RT} + \frac{B}{R} \log T + H.$$

La constante d'intégration H s'obtient en remarquant que le corps dissous, à son point de fusion T_f , doit être miscible au solvant, ce qui donne :

$$N_2 = 1 \quad \text{pour} \quad T = T_f$$

et par suite :

$$0 = -\frac{A}{B} \cdot \frac{1}{T_f} + \frac{B}{R} \log T_f + H.$$

L'équation finie de la courbe de solubilité est :

$$\log N_2 = -\frac{A}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) - \frac{B}{R} \log \frac{T_f}{T}. \quad (3)$$

Malheureusement, il sera très rarement possible de l'écrire immédiatement en raison du manque de données sur les constantes calorifiques de la substance. C'est pourquoi nous retiendrons seulement, au point de vue théorique, l'équation différentielle (2) sur laquelle nous ferons les intéressantes remarques suivantes :

a) Cette formule applicable aux solutions idéales ne contient aucune grandeur caractéristique du solvant ; ainsi la solubilité du corps cristallisé, exprimée par la fraction moléculaire N_2 , a la même valeur dans tous les solvants à chaque température ; cette solubilité théorique est appelée la *solubilité idéale* ; en outre, si toutes les solutions d'un même corps étaient idéales, il n'y aurait pour ce corps qu'une seule courbe de solubilité.

b) On donne parfois de la relation (2) une forme intégrée pour un intervalle de température (T' , T'') assez restreint pour qu'il soit permis de regarder comme constante la chaleur de fusion L_f ; désignons par N'_2 , N''_2 les valeurs de la solubilité aux températures extrêmes, il vient :

$$\log \frac{N''_2}{N'_2} = \frac{L_f}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} \right).$$

Elle permet de calculer la chaleur de fusion L_f du corps dissous à partir des solubilités à deux températures différentes. SIDDGWICK et ses collaborateurs ont effectué ce calcul pour tous les corps étudiés par eux ; la quantité de chaleur ainsi obtenue et dont l'expression est :

$$L_f = \frac{RT''T'}{T'' - T'} \log \frac{N_2''}{N_2'}$$

est appelée *chaleur nominale* de dissolution (*nominal heat of solution*).

Après avoir donné le résultat de mes mesures de solubilités et de chaleurs de dissolution, je discuterai le sens qu'il convient d'attribuer à cette grandeur.

c) Les formes intégrées de la relation de LE CHATELIER-SCHRÖDER font apparaître les deux seules variables $\log N_2$ et $\frac{1}{T}$. Posons :

$$x = \frac{1}{T}, \quad y = \log N_2.$$

Il est facile d'introduire x dans l'équation différentielle (2), puisque

$$dx = -\frac{dT}{T^2}.$$

On a donc :

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{L_f}{R}. \quad (2')$$

De même l'équation (3) s'écrit :

$$y = -\frac{A}{R}(x - x_f) - \frac{B}{R} \log \frac{x}{x_f}. \quad (3')$$

Si l'on peut négliger les variations de la chaleur de fusion, on a :

$$B = 0$$

et :

$$y = -\frac{A}{R}(x - x_f) = -\frac{L_f}{R}(x - x_f).$$

A cette approximation, la loi de solubilité serait représentée par une droite dans le système de coordonnées choisi ($x = \frac{1}{T}$, $y = \log N_2$). Plusieurs auteurs ont précédemment utilisé ces variables pour tracer les courbes de solubilité ; d'après la manière dont elles s'introduisent, on peut espérer que ce mode de représentation est celui qui se prêtera le mieux à l'interprétation des données de solubilité. A ce propos, nous ferons ressortir l'analogie de l'équation théorique (3) d'une courbe de solubilité, équation qui est de la forme :

$$\log N_2 = h - \frac{\alpha}{T} + \beta \log T$$

avec l'équation de la courbe de vaporisation, dite équation de DUPRÉ :

$$\log p = a - \frac{b}{T} + c \log T ;$$

celle-ci se déduit de l'équation de CLAPEYRON comme l'équation (3) de la relation fondamentale (2) ; l'intégration nécessite certaines

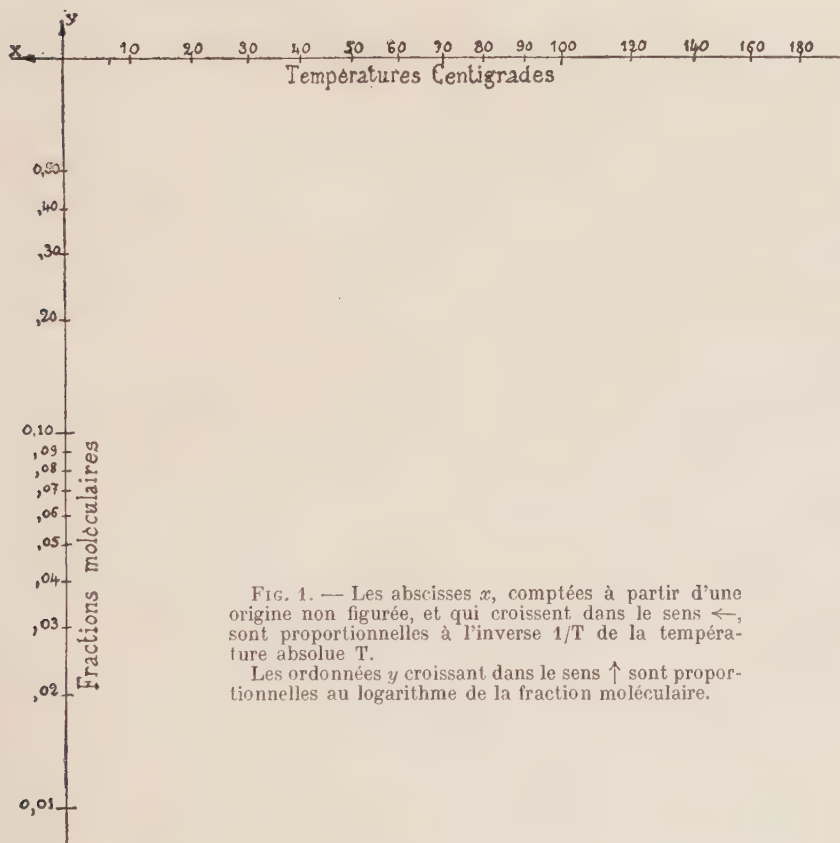


FIG. 1. — Les abscisses x , comptées à partir d'une origine non figurée, et qui croissent dans le sens $\leftarrow$, sont proportionnelles à l'inverse $1/T$ de la température absolue T .

Les ordonnées y croissant dans le sens $\uparrow$ sont proportionnelles au logarithme de la fraction moléculaire.

approximations analogues aux simplifications 2^o et 3^o faites à la page 24 ; néanmoins l'équation de DUPRÉ est utilisée dans sa forme théorique pour représenter empiriquement les courbes de tension de vapeur.

Je représenterai donc l'état d'une solution saturée par son point figuratif, de coordonnées.

$$x = \frac{1}{T} \quad y = \log N,$$

en employant les logarithmes décimaux ; en multipliant les deux membres de l'équation (2) par $\log_{10} e = 0,4343$, il vient :

$$\frac{d \log_{10} N_2}{dT} = 0,4343 \frac{L_t}{RT^2},$$

ou

$$\frac{dy}{dx} = -0,4343 \frac{L_t}{R}.$$

Pour les calculs numériques, nous prendrons :

$$R = 1,985 \text{ cal.}$$

ce qui donnerait dans le cas d'une solution idéale :

$$\frac{dy}{dx} = -\frac{0,4343}{1,985} L_t = -0,219 L_t.$$

Pour établir les diagrammes (*fig. 1*), j'ai dressé la table de la fonction x

$$x = \frac{1}{T} = \frac{1}{273,1 + t}$$

donnant les valeurs de x pour des valeurs régulièrement espacées de t (température centigrade) ; ces valeurs de x ont été portées en abscisses, à l'échelle convenable, dans le sens allant de la droite vers la gauche ; les points obtenus sont gradués en températures centigrades et la graduation procède dans le sens habituel de gauche à droite. Sur l'axe vertical, on reproduit une échelle logarithmique telle que celle d'une règle à calcul ; la fraction moléculaire N étant toujours inférieure à l'unité, il y a lieu de border supérieurement le graphique au moyen de l'axe des abscisses sur lequel doit se trouver le point figuratif d'une solution au point de fusion du corps dissous, si la miscibilité est réalisée à cette température. Par abréviation, j'appellerai *point-limite* ce point de coor-

données $x = \frac{1}{T}$, $y = 0$.

L'emploi des diagrammes construits suivant ces règles est particulièrement aisé et leur lecture, facile.

CHAPITRE IV

DESCRIPTION DES CORPS ÉTUDIÉS

A. SOLVANTS.

Pour mettre en évidence l'influence de l'isomérisie sur les propriétés dissolvantes des dérivés substitués du benzène, il faut déterminer :

1° le rôle des substituants en comparant les pouvoirs dissolvants de plusieurs dérivés monosubstitués employés comme solvants ;

2° les variations de solubilité produites par le changement de configuration dans un groupe d'isomères.

Pour traiter la première partie du problème, j'ai pris comme solvants :

le toluène	$C^6H^5CH^3$;
le chlorobenzène.....	C^6H^5Cl ;
et le nitrobenzène	$C^6H^5NO^2$.

Les mesures effectuées avec ces liquides permettent de voir l'influence des radicaux $-CH^3$, $-Cl$, $-NO^2$, sur le pouvoir dissolvant.

Les benzènes bisubstitués avec ces radicaux forment six groupes d'isomères, savoir :

xylènes	$C^6H^4(CH^3)^2$,
chlorotoluènes	$C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CH^3 \\ Cl \end{smallmatrix}$,
nitrotoluènes	$C^6H^4 < \begin{smallmatrix} CH^3 \\ NO^2 \end{smallmatrix}$,
dichlorobenzènes	$C^6H^4Cl^2$,
nitrochlorobenzènes	$C^6H^4 < \begin{smallmatrix} Cl \\ NO^2 \end{smallmatrix}$,
dinitrobenzènes	$C^6H^4(NO^2)^2$.

En raison de leurs points de fusion élevés, l'emploi des dinitrobenzènes ne serait pas commode ; de même, les nitrochlorobenzènes sont cristallisés à la température ordinaire ; c'est pourquoi j'ai écarté momentanément ces solvants du programme de mes expériences. Les dichlorobenzènes liquides ortho et méta ne s'obtiennent pas facilement à l'état pur ; il faudrait avant d'étudier leurs propriétés dissolvantes s'assurer que ces espèces chimiques sont bien définies, ce qui ne semble pas avoir été fait jusqu'à ce jour. Il m'a été également très difficile de me procurer des nitrotoluènes ortho et méta en quantité suffisante pour les soumettre à une puri-

fication complète. Je me suis donc limité à l'étude des neuf solvants : toluène, xylènes *o*, *m* et *p*, chlorobenzène, chlorotoluènes *o*, *m* et *p* et nitrobenzène. En exceptant le toluène et le nitrobenzène, on peut dire que ces liquides n'ont jamais été l'objet d'une étude systématique dans des recherches du genre de celles qui nous occupent. On rencontre quelques rares données sur les solubilités dans le « xylène » ; mais les auteurs n'ont pas précisé l'isomère utilisé ; il est très probable que le liquide employé contenait les trois isomères dans les proportions où on les trouve dans les huiles légères du goudron de houille et ces données auraient quelque valeur si l'on pouvait affirmer que le mélange était exempt des homologues supérieurs ou même de toluène, mais à défaut d'indications précises sur le critérium de pureté adopté, cette affirmation n'est pas à retenir.

Les corps employés dans mes expériences se trouvent dans le commerce dans un état de pureté déjà grand ; c'est ainsi que je me suis procuré le toluène, le chlorobenzène, le *p*-xylène, le nitrobenzène des qualités les plus sûres à la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, à Paris. Pour l'*o*-xylène et le *m*-xylène, mon approvisionnement a été plus difficile ; après avoir essayé des échantillons de provenances diverses, dont certains distillaient dans un intervalle de plusieurs degrés (l'*o*-xylène commercial est particulièrement impur, tandis que le *m*-xylène, — que les huiles légères contiennent en quantité prépondérante, — est beaucoup plus voisin de l'espèce chimique pure), je me suis adressé à la Gesellschaft für Teerverwertung m.b. H. à Duisburg-Meiderich (Allemagne) ; cette société offre, naturellement sans engagement :

l'*o*-xylène à 90 % entre 143°,0 et 143°,7
 et à 95 % entre 143°,0 et 144°,0 ;
 et le *m*-xylène à 90 % entre 138°,2 et 139°,0
 et à 95 % entre 138°,2 et 139°,2.

M. A. WAHL ³¹, Professeur au Conservatoire National des Arts et Métiers a étudié la chloruration directe du toluène dans son noyau et la séparation des chlorotoluènes ortho et para qui prennent naissance. Il a bien voulu accéder à la demande que nous lui avons faite en nous faisant livrer gracieusement deux beaux échantillons de ces carbures chlorés. Nous sommes heureux de lui redire ici toute notre gratitude.

Pour le métachlorotoluène, je me suis adressé à la maison Th. Schuchardt, à Görlitz (Allemagne).

Purification des solvants. — La distillation fractionnée peut être appliquée avantageusement à toute matière se rapprochant déjà de l'espèce chimique ; encore faut-il que le dispositif de rectification soit assez efficace pour donner un résultat acceptable après un nombre assez restreint de distillations. J'ai trouvé dans la colonne de ROBERT ³² un appareil remarquable permettant d'obtenir un produit à point d'ébullition sensiblement fixe dès la première distillation. Je rappelle que cet appareil se compose de trois parties essentielles :

a) le déphlegmateur, colonne à double paroi, l'espace intermédiaire ayant été vidé pour obtenir un meilleur isolement calorifique ; le contact entre le liquide et la vapeur est assuré par des

empilements de morceaux de tube de verre supportés par des pointes rentrantes, comme dans les colonnes de VIGREUX ; la hauteur de la partie active du déphlegmateur est de 55 cm., divisée en huit sections par les rangées de pointes ;

b) le rétrogradateur, simple réfrigérant à boules surmontant le déphlegmateur et dont le rôle est d'assurer un arrosage régulier du garnissage par le liquide déjà rectifié ;

c) le tube à distillation à double enveloppe dans lequel la température de la vapeur peut être observée sans craindre un refroidissement par la paroi.

Les solvants traités à la colonne de ROBERT étaient ceux énumérés précédemment, moins le nitrobenzène ; leurs points d'ébullition s'échelonnent entre 110° et 165° C. Pour faciliter l'amorçage de la colonne, le tube à distillation et le rétrogradateur ont été calorifugés par une couche de molleton ; suivant le point d'ébullition du liquide traité, le déphlegmateur a été muni dans sa partie supérieure de la même enveloppe isolante sur une hauteur plus ou moins grande ne dépassant pas la moitié de la hauteur totale. Le rétrogradateur a fonctionné comme réfrigérant à air, sans circulation de liquide ; je ferai observer que, dans ces conditions, le reflux du liquide est toujours très régulier. Le ballon contenant le liquide est posé sur une toile métallique tendue sur un support de BERTHELOT ; il est protégé contre le refroidissement par un cylindre de carton d'amiante. On règle le chauffage au gaz au moyen d'une pince à vis placée sur le tuyau de caoutchouc réunissant le brûleur à la canalisation ; il est avantageux d'installer un petit manomètre à eau sur ce tuyau de manière que le débit convenable du gaz soit obtenu dès le début de la distillation. Le régime du brûleur est toujours très modéré, ce qui fait ressortir la bonne utilisation des calories dans la colonne de ROBERT ; l'ébullition des liquides étudiés a lieu régulièrement et sans soubresauts. Le contrôle de la température se fait sur un thermomètre au 1/5 de degré, à échelle limitée, placé dans le tube à distillation. Après l'amorçage de la colonne, on laisse passer le distillat jusqu'à ce que la température devienne constante ; les têtes sont séparées après que l'on a observé la fixité de l'indication du thermomètre pendant quinze minutes. Pour la plupart de mes solvants, la distillation s'achevait sans que l'élévation de température dépasse 0°1 à 0°2, le résidu dans le ballon étant constitué, après refroidissement, par le liquide mouillant le garnissage du déphlegmateur.

ROBERT indique que son dispositif de rectification est utilisable jusque vers 140° (distillation de l'anhydride acétique) ; le traitement des chlorotoluènes que j'ai entrepris montre que son fonctionnement est encore satisfaisant, moyennant quelques précautions, jusqu'à 160°.

La fraction à point d'ébullition constant obtenue par une première rectification était passée une deuxième fois à la colonne. Pour déterminer le point d'ébullition exact du solvant purifié, on le redistillait ensuite dans un appareil ordinaire (ballon à distiller et réfrigérant), en utilisant un thermomètre étalon de BAUDIN, dont le réservoir était situé à quelques millimètres au-dessus de la surface du liquide ; la température était à peu près invariable du commencement à la fin de la distillation.

Deux de mes solvants, le *p*-xylène et le *p*-chlorotoluène ont un point de fusion, 13°3 et 7°5 respectivement, très voisin de la température ordinaire. Après avoir rectifié le *p*-xylène suivant le mode opératoire décrit, j'ai naturellement vérifié sa pureté en déterminant son point de cristallisation ; je l'ai trouvé très sensiblement égal aux données les plus sûres et les plus récentes. Une partie de ma réserve a été soumise à la congélation fractionnée, le point de cristallisation du produit obtenu n'a pas subi un accroissement appréciable (moins de 0°1) et le liquide non congelé avait encore le point de cristallisation du liquide initial. La portion obtenue par congélation, dénommée *p*-xylène recristallisé, a été utilisée dans les essais de solubilité concurremment avec le *p*-xylène rectifié et la différence entre les résultats obtenus ne surpassait pas l'erreur maxima des analyses. Si j'ajoute que la matière première présentait, avant d'être rectifiée, un point de cristallisation de 12°9 à 13°0, on en conclura que le traitement à la colonne de ROBERT a réalisé une purification très satisfaisante pour ce corps et qu'il convient bien pour des déterminations physicochimiques telles que celles qui nous intéressent.

Pour le *p*-chlorotoluène, j'ai conduit la purification suivant l'ordre inverse : les échantillons en ma possession ont été d'abord soumis à deux congélations fractionnées successives ; ainsi le point de cristallisation s'est élevé de 7°1 à 7°45, puis à 7°50 ; le *p*-chlorotoluène recristallisé a été ensuite passé une seule fois à la colonne ROBERT ; il a distillé à température sensiblement constante.

Le point de cristallisation déterminé au moyen d'un thermomètre sensible suivant les méthodes usitées en cryoscopie constitue un excellent critérium de pureté ; je ne pouvais moins faire que d'y recourir pour les deux solvants précédents. La détermination de cette constante aurait été très désirable pour les autres solvants cristallisant à basse température ; toutefois l'exemple du *p*-xylène montre que la rectification au moyen de la colonne ROBERT constitue un bon procédé de purification, pourvu que l'on soit assez rigoureux sur l'intervalle de température dans lequel est recueilli le produit.

Le nitrobenzène dont le point d'ébullition dépasse 200° n'a pas été traité à la colonne de ROBERT ; je l'ai distillé sous pression réduite (10 à 12mm. de mercure) dans un appareil distillatoire muni d'une colonne de VIGREUX de 40 cm. ; le distillat a été divisé en sept ou huit fractions dont on a déterminé les points de cristallisation ; on a trouvé pour les fractions de cœur une température égale au point de fusion indiqué par les auteurs les plus dignes de confiance.

Caractères de pureté des solvants. — Les travaux du Bureau International des étalons physico-chimiques ³³, dirigé par M. J. TIMMERMANS à Bruxelles, ont fixé depuis cinq ans, les constantes physiques de soixante liquides organiques ; ce nombre comprend cinq de mes solvants : toluène, *m*-xylène, *p*-xylène, chlorobenzène, *o*-chlorotoluène. Les constantes indiquées sont le point de cristallisation, le point d'ébullition (et son coefficient de pression), la densité (et son coefficient de température), les indices de réfraction et la dispersion. Je donnerai bientôt la liste des constantes que j'ai déterminées et je les rapprocherai des valeurs admises par TIMMERMANS.

Les points d'ébullition des solvants se déduisent des nombreuses rectifications effectuées à la colonne ROBERT suivies d'une distillation dans un appareil simple dans lequel le thermomètre utilisé sur la colonne était comparé à un étalon BAUDIN. Les températures observées ont été ramenées à la pression de 760 mm. de mercure au moyen du coefficient $\frac{dt}{dp}$ donné par TIMMERMANS pour les cinq liquides étudiés par lui et, pour les autres, au moyen de ce même coefficient calculé d'après les températures observées pour différentes lectures au baromètre.

Les points de cristallisation ont été déterminés, comme il a été dit, en observant sur un thermomètre en dixièmes de degré la température du liquide refroidi au cours de sa solidification; sa variation était toujours inférieure à 0°05 depuis le début de la cristallisation après amorçage jusqu'à la prise en masse de l'échantillon.

Pour la mesure des indices de réfraction, je me suis servi du réfractomètre de Ch. FÉRY donnant les valeurs de n avec cinq chiffres par lecture directe. Pour rapprocher les résultats obtenus de ceux de TIMMERMANS, j'ai calculé la correction de température au moyen des coefficients $\frac{dn}{dt}$ donnés dans ses rapports. Les indices mesurés sont relatifs à la raie D du sodium; lorsque le Bureau des étalons physico-chimiques n'a pas utilisé cette radiation, j'ai interpolé l'indice correspondant par une formule du type

$$n = A + \frac{B}{\lambda^2}.$$

Toluène. — Le carbure rectifié deux fois à la colonne de ROBERT avait pour point d'ébullition, 110°6, et pour densité à 0°

$$0,8843 \pm 0,0001.$$

Les mêmes constantes déterminées par Timmermans sont

$$110^{\circ}80 \text{ et } 0,88545.$$

L'indice de réfraction trouvé à 23°5 est 1,4940, avec $\frac{dn}{dt} = 0,00060$ l'indice calculé à 15° est 1,4991, d'après TIMMERMANS, 1,49985.

o-Xylène. — L'*o*-xylol « rein » de la Gesellschaft für Teerverwertung présentait après rectification un point d'ébullition sensiblement constant à 142°75 sous 738,6 mm. de mercure. Le coefficient de pression $\frac{dt}{dp}$ vaut par centimètre de mercure

pour :	C^6H^6 :	0,43		
—	$C^6H^5CH^3$:	0,42	pour :	C^6H^5Cl 0,49.
—	$m-C^6H^4(CH^3)^2$:	0,49		
—	$p-C^6H^4(CH^3)^2$:	0,41-0,42.	pour :	$o-C^6H^4 < \frac{CH^3}{Cl}$ 0,52.

Si l'on prend 0,45 pour l'*o*-xylène, le point d'ébullition calculé sous la pression normale de 760 millimètres serait :

$$142,75 + 0,45.2,14 = 143^{\circ}7.$$

La densité déterminée à 0° est,

$$0,8965 \pm 0,0002.$$

L'indice de réfraction pour la raie D du sodium a été trouvé égal à 1,5046 à 21°. On peut adopter 0,00050 pour coefficient de température $\frac{dn}{dt}$ (benzène, 63.10^{-5} ; toluène, 60.10^{-5} ; *m*-xylène, 48.10^{-5} ; *p*-xylène, 49.10^{-5} ; chlorobenzène, 54.10^{-5} ; *o*-chlorotoluène, 48.10^{-5}). On calcule ainsi pour 15° :

$$1,5046 + 0,00050 \times 6,5 = 1,5079.$$

m-Xylène. —

Point d'ébullition	138°7—138°9
densité à 0°	$0,8809 \pm 0,0001$
indice de réfraction observé à 16° ..	1,4992
d'où, pour 15° :	

$$1,4992 + 0,00048.1 = 1,4997.$$

Les constantes déterminées par TIMMERMANS sont :

$$E = 139^{\circ}30, d_0 = 0,88113, n_{15} = 1,49975.$$

Cet indice relatif à la raie D s'obtient à partir des indices observés pour les raies jaune et verte de l'hélium par la formule

$$n = 1,47572 + 8,3467.10^{-5} \cdot \frac{1}{\lambda^2}.$$

Les premiers échantillons d'*o*-xylène et de *m*-xylène employés dans les mesures de solubilités provenaient, comme il a été dit, de matières premières bien plus impures que les produits de la Gesellschaft für Teerverwertung. Je les ai rectifiés soigneusement à la colonne de ROBERT et j'ai comparé pour chacun de ces carbures deux fractions successives, ayant des points d'ébullition différant de 0°1. Les pouvoirs dissolvants trouvés pour les deux liquides étaient sensiblement égaux dans la limite des erreurs de mesure : leurs indices de réfraction différaient de moins d'une unité de la quatrième décimale ; pour l'*o*-xylène, ces indices concordaient sensiblement avec celui du solvant purifié que nous venons de décrire tandis que, pour le *m*-xylène, l'indice était nettement inférieur au nombre donné par TIMMERMANS.

p-Xylène. — Le produit cristallisable obtenu par rectification présente les constantes ci-après :

point de solidification	$S = 13^{\circ}25$
point d'ébullition	$E = 138^{\circ}1—138^{\circ}2$
densité à 15°	$d_{15} = 0,8657 \pm 0,0002$
indice de réfraction à 20°3 ...	$n_{20,3} = 1,4956$
— — — calculé pour 15° :	
	$1,4956 + 0,00049.5,3 = 1,4982.$

Données de TIMMERMANS :

$$S = 13^{\circ}35 ; E = 138^{\circ}40 ; d_{15} = 0,86535 ; n_{15} = 1,49860.$$

Chlorobenzène. — Le carbure rectifié à deux reprises distille à température très constante ; le point d'ébullition ramené à la pression de 760 mm. de mercure est :

$$E = 131^{\circ}02.$$

A 0°, il a pour densité

$$d_0 = 1,1277 \pm 0,0002.$$

L'indice de réfraction déterminé à 23°1 est 1,5226, ce qui donne à 15° :

$$n_{15} = 1,5226 + 0,00054.8,1 = 1,5270.$$

Les constantes adoptées par le Bureau International des étalons physico-chimiques sont :

$$E = 132^{\circ}00, d_0 = 1,12792, n_{15} = 1,52748.$$

o-Chlorotoluène. — Outre l'échantillon qu'a bien voulu nous procurer M. A. WAHL, j'ai examiné un échantillon préparé au Laboratoire de Chimie de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon, à partir de l'*o*-toluidine, par diazotation et traitement au chlorure cuivreux. Ce produit, distillé dans une colonne à billes de verre, passait entre 152° et 159° sans donner de palier ; le distillat incolore prenait une teinte jaune brun assez foncée au bout de quelques semaines. L'autre échantillon provenant de la chloruration du toluène était légèrement teinté en jaune. La colonne de ROBERT m'a donné, après rectification, deux liquides parfaitement incolores, présentant les mêmes constantes physiques :

Point d'ébullition.....	E=158°8
Densité à 0°.....	$d_0 = 1,1016 \pm 0,0002$
Indice de réfraction à 19°4 ...	$n = 1,5258$
L'indice calculé à 15° est :	

$$1,5258 + 0,00048.4,4 = 1,5279.$$

TIMMERMANS donne :

$$E = 159^{\circ}15, d_0 = 1,10180,$$

et, en interpolant l'indice pour la raie D d'après les indices pour les raies jaune et verte de l'hélium, on trouve :

$$n_D_{15} = 1,52812.$$

m-Chlorotoluène. — Le produit « pur » livré par la maison Schuchardt a été rectifié à la colonne ROBERT. Il passe entre 161°15 et 161°30 sous 751 mm. Pour avoir le point d'ébullition sous la pression normale, on peut prendre :

$$\frac{dt}{dp} = 0^{\circ}50 \text{ pour } 10 \text{ mm.}$$

d'où :

$$E_{760} = 161^{\circ}08.$$

La densité à 0° est

$$d_0 = 1,0917 \pm 0,0002$$

et l'indice de réfraction :

$$n_{16} = 1,5240 ;$$

en prenant $\frac{dn}{dt} = 0,00050$, l'indice calculé pour la température de 15° serait :

$$n_{15} = 1,5245.$$

p-Chlorotoluène. — Comme pour l'*o*-chlorotoluène, je disposais de deux échantillons de provenances différentes : le premier (offert gracieusement par M. A. WAHL), de la chloruration du toluène ; le second, de la diazotation de la *p*-toluidine suivie de l'action du chlorure cuivreux ; ce dernier était, comme l'*o*-chlorotoluène de la même origine, légèrement coloré en jaune.

Par congélation fractionnée, le point de cristallisation du *p*-chlorotoluène de la *p*-toluidine s'est élevé de 7°10 à 7°45, puis à 7°50. Le *p*-chlorotoluène provenant du toluène se solidifiait à 7°35 après une première cristallisation, et à 7°48 après la deuxième cristallisation. Les produits cristallisés et rectifiés à la colonne de ROBERT sont parfaitement incolores et n'ont pris aucune teinte appréciable après dix-huit mois.

J'admettrai donc comme point de cristallisation :

$$S=7^{\circ}50;$$

le point d'ébullition de ce *p*-chlorotoluène est :

$$161^{\circ}40 \text{ sous } 748,5 \text{ mm. ;}$$

on le réduit à la pression normale en admettant le coefficient de pression $\frac{dp}{dt}=0^{\circ}50$ pour 10 mm :

$$E_{760}=162^{\circ}0.$$

La densité est :

$$d_{15}=1,0745 \pm 0,0002.$$

L'indice de réfraction observé est :

$$n_{24,5}=1,5184 :$$

en prenant $\frac{dn}{dt}=0,00050$, on en déduit :

$$n_{15}=1,5232.$$

Nitrobenzène. — Le produit commercial pur (de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc) a pour point de cristallisation 5°35. Je n'ai pas tenté de le rectifier à la colonne de ROBERT en raison de son point d'ébullition élevé ; il serait intéressant d'employer cet appareil sous pression réduite. Mais il m'a paru plus simple de distiller soigneusement le nitrobenzène dans le vide d'une pompe à huile en utilisant une colonne de VIGREUX de 40 cm. ; le distillat a été fractionné en six portions de volume sensiblement égal dont on a déterminé les points de cristallisation :

1 ^{re} portion.....	S=5°50
2 ^e —	5°65
3 ^e —	5°70
4 ^e —	5°65
5 ^e —	5°60
6 ^e —	5°30

On peut donc recueillir, après un produit de tête représentant en volume le 1/6 du liquide soumis à la distillation, les 2/3 du volume total comme produit de cœur. Le même traitement appli-

qué à toute ma provision de nitrobenzène a donné un liquide de point de solidification :

$$S=5^{\circ}70,$$

de densité

$$d_{15}=1,2082 \pm 0,0001,$$

et d'indice de réfraction

$$n_{19}=1,5530.$$

Chlorure de benzyle. — Il eût été intéressant d'étudier complètement les propriétés dissolvantes de ce composé isomère des chlorotoluènes mais dont l'atome de chlore est placé dans le chaînon méthylrique et non dans le noyau. Nous l'avions inscrit au programme de ces recherches, mais sa purification est très difficile, la distillation dans un appareil en verre altère le chlorure de benzyle comme le montre un dégagement continu de gaz chlorhydrique et la formation dans le ballon de matières résineuses ; le distillat très chargé en acide chlorhydrique est coloré en bleu, teinte virant au brun au bout de quelques jours ; en outre la manipulation de grandes quantités de ce liquide est très désagréable. Je me suis donc borné à utiliser le produit commercial qualifié pur pour voir l'ordre de grandeur de son pouvoir dissolvant ; l'essai entrepris dans ce sens sera rapporté plus loin.

Remarques sur l'odeur des dérivés du benzène. — J'ai été naturellement amené à comparer les odeurs des solvants employés ; à ma connaissance ces observations n'ont jamais été reproduites dans la littérature chimique et, malgré qu'il soit difficile de leur donner une forme précise, je vais m'efforcer de les présenter de telle manière qu'elles puissent servir à d'autres chercheurs.

Les odeurs du toluène et du chlorobenzène doivent être regardées comme odeurs types. Nous sommes en présence de deux groupes complets de dérivés bisubstitués, les trois xylènes et les trois chlorotoluènes ; entre deux solvants de même configuration, il y a une analogie incontestable d'odeur, ainsi l'*o*-xylène et l'*o*-chlorotoluène ont des odeurs rappelant celle du naphthalène, le *p*-xylène et le *p*-chlorotoluène ont des odeurs fortes, rappelant l'anis (ou le persil pour $\text{ClC}^6\text{H}^4\text{CH}^3$) ; au contraire pour les isomères méta, il est plus difficile de trouver une analogie des odeurs, chacun d'eux se rapprocherait du corps monosubstitué, toluène ou chlorobenzène ; en outre l'odeur du *m*-chlorotoluène aurait quelque ressemblance avec celle du chloroforme.

Dans le cas des dérivés nitrés (nitrobenzène, nitrotoluènes) dont j'ai amorcé l'étude, la force de l'odeur due au groupe NO^2 rend moins appréciable les différences entre isomères ; néanmoins, j'estime qu'un sujet très exercé pourrait percevoir entre les isomères les mêmes nuances que celles indiquées pour les xylènes et les chlorotoluènes.

B. CONSTITUANTS CRISTALLISÉS.

Le but primitif de mes recherches était de voir si l'analogie de constitution entre solvant et corps dissous était le facteur prépondérant qui influait sur la solubilité. Le choix des groupes d'iso-

mères cristallisés était bien plus grand que pour les solvants ; je me suis arrêté aux dérivés substitués de l'acide benzoïque pour les raisons suivantes :

a) le groupe carboxyle CO^2H , qui constitue le premier substituant, présente des propriétés bien définies qui subissent seulement des variations de grandeur lorsqu'il est associé à un second substituant ;

b) les acides benzoïques substitués peuvent être dosés facilement ; cette considération avait une importance particulière pour l'analyse des solutions saturées ; de plus leur dosage volumétrique par neutralisation laisse intacts le solvant et le corps dissous et l'on peut récupérer l'un et l'autre au cours des expériences. Le prix de certains de ces corps étant assez élevé, cet avantage n'est pas à négliger lorsque les déterminations nécessaires sont en très grand nombre.

Comme pour les solvants, j'ai pris comme terme de comparaison l'acide benzoïque lui-même afin de mettre en évidence l'effet des substituants. J'ai employé les acides toluïques, les acides chlorobenzoïques ortho et méta, les acides nitrobenzoïques ortho et méta, l'acide ortho-oxybenzoïque (salicylique) et l'acide ortho-aminobenzoïque (anthranilique). En somme, le seul groupe complet d'isomères est celui des acides toluïques ; dans les autres groupes, les isomères que j'ai renoncé provisoirement à mettre en expérience sont, d'après les données de solubilité publiées et aussi d'après mes essais préliminaires dans quelques solvants benzéniques, extrêmement peu solubles et, à moins d'opérer à des températures très élevées, les résultats obtenus manqueraient de précision.

L'obtention de ces acides cristallisés à l'état pur paraît, à première vue, chose plus facile que la purification des solvants. En pratique, on constate bientôt que certains acides sont souillés de quantités notables de leurs isomères dont les cristallisations successives ne les débarrassent que très péniblement ; c'est le cas des acides chlorobenzoïques et nitrobenzoïques. Les produits commerciaux qualifiés purs sont parfois des mélanges tels que leur point de fusion est inférieur de 20° à la température indiquée dans les recueils de constantes* ; la même constatation est faite avec amertume par ANDREWS, KOHMAN et JOHNSTON²¹ qui signalent que des produits vendus comme purs titrent parfois 80 à 90 % en composé demandé.

La purification des acides benzoïques substitués s'obtient par cristallisations répétées des acides libres ou d'un sel convenablement choisi ; le solvant approprié est quelquefois suggéré par un mémoire relatif à la préparation du corps ; mais les indications de ce genre sont parfois très vagues ou même inexactes ; c'est ainsi que l'acide *p*-toluïque, d'après Beilsteins-Handbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., 2, 1340, serait très soluble dans l'eau bouillante (sehr reichlich löslich im kochenden Wasser) ; or j'ai trouvé que 100 centimètres cubes d'eau bouillante en dissolvaient à peine un gramme !

* EXEMPLE : Pour l'acide *m*-chlorobenzoïque on donne $F = 154^\circ - 155^\circ$; l'échantillon livré par certaine maison de produits chimiques et qui avait été probablement préparé sur ma demande fondait entre 132° et 138° !

Le seul critérium de pureté de ces corps est le point de fusion ; mais lorsque l'on compare les températures adoptées par les auteurs modernes qui ont employé une substance donnée dans des recherches physicochimiques, on enregistre des écarts appréciables allant jusqu'à 3° ; ainsi je reproduis les points de fusion observés par SIDGWICK⁸ et par ANDREWS, LYNN et JOHNSTON³⁴ pour les trois acides toluïques :

Ortho	Méta	Para
102°4	110°5	176°8 (S.)
103°7	108°75	179°6 (A.,L.,J.)

Si l'on ne veut pas incriminer la pureté des corps utilisés dans l'un des laboratoires, ce qui serait bien audacieux, compte tenu des soins apportés par ces chimistes, il faut conclure que les échelles thermométriques ne sont pas identiques, comme le suppose TIMMERMANS³³ dans un rapport du Bureau International des étalons physico-chimiques. Mais en raison de ces discordances, il est impossible de prendre un point de fusion observé comme critère de pureté même s'il concorde avec une donnée de la littérature ; par suite, en attendant d'avoir des constantes définitives pour les corps cristallisés comme nous en possédons pour les liquides, il faut réitérer l'opération purificatrice jusqu'à ce que le point de fusion cesse de s'élever d'une manière appréciable.

La détermination du point de fusion s'effectue couramment par le procédé du tube capillaire ; elle exige quelques précautions pour que le résultat présente le maximum de précision. On fait pénétrer dans le tube capillaire le corps étudié, finement pulvérisé et on le tasse au fond du tube de manière qu'il occupe une hauteur de 4 à 5 mm. ; puis, au moyen d'un anneau de caoutchouc, on fixe le tube sur un thermomètre de précision donnant le dixième de degré de manière que la substance se trouve vers le milieu du réservoir ; on fait plonger le thermomètre dans un bain d'acide sulfurique et on chauffe celui-ci au moyen d'un brûleur en agitant régulièrement au moyen d'une baguette de verre façonnée en anneau ; le chauffage peut être rapide jusqu'au moment où la température du bain est inférieure d'une dizaine de degrés au point de fusion supposé de la substance ; à ce moment on réduit la flamme pour que le taux de l'élévation de température soit au maximum d'un degré par minute ; on note la température à laquelle le corps commence à fondre, puis la température à laquelle le dernier cristal disparaît dans l'échantillon devenu liquide ; l'écart de ces deux températures est, au plus, de 0°7 pour un corps convenablement purifié ; pour un composé très impur, cet intervalle de fusion peut être de plusieurs degrés. Le procédé utilisé par ANDREWS, KOHMAN et JOHNSTON²¹ et qui consiste à observer le refroidissement de la substance fondue comme on le fait pour la détermination d'un point cryoscopique donne certainement une précision supérieure ; il y aurait lieu de l'adopter pour fixer d'une manière définitive le point de fusion d'une espèce chimique cristallisée ; mais lorsqu'il est situé dans la zone des températures élevées, l'appareillage nécessaire est assez compliqué si l'on veut s'assurer de la constance de la température de cristallisation à l'approximation du dixième de degré. Je n'ai pas cherché à déterminer par ce procédé le point de fusion des

acides étudiés parce que la méthode de mesure des solubilités fournit un remarquable critère de pureté : la détermination de la solubilité faite simultanément sur une solution dont la concentration tend vers la saturation par valeurs croissantes et sur une solution sursaturée dont la concentration décroît doit donner, pour un corps pur, des valeurs concordantes. Je reviendrai sur ce point en exposant la méthode. Les points de fusion des acides benzoïques substitués ont été repérés sur les thermomètres de précision n^{os} 160.250, 160.248 et 160.249 des Établissements Poulenc frères, à Paris ; leur graduation, en dixièmes de degré, va de 99° à 151° pour le premier, de 150° à 208° pour le second et de 200° à 254° pour le dernier. Les lectures faites sur ces thermomètres ont été corrigées pour la colonne émergente, à l'aide de la formule :

$$\Delta t = \frac{(t-t_0)(t-t_1)}{6400}$$

ou t désigne la température lue, t_0 , l'origine de la graduation et t_1 la température ambiante.

Acide Benzoïque. — J'ai utilisé trois lots d'acide benzoïque de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc ; leur température de fusion s'est montré très constante,

$$F=122^{\circ}2-122^{\circ}4 \text{ (observé, } 121^{\circ}9-122^{\circ}1 \text{)} ;$$

au cours de la mise au point de la méthode de détermination des solubilités, cet acide a été employé dans plus de vingt essais et a toujours donné des résultats très concordants ; je n'ai donc pas hésité à l'étudier sans autre traitement. A titre de comparaison, un échantillon d'acide benzoïque étalon pour la calorimétrie avait pour point de fusion :

$$F=121^{\circ}8-122^{\circ}1 \text{ (non corrigé).}$$

Acide o-Toluique. — Pour la purification, j'ai renoncé à le dissoudre dans l'eau bouillante en raison de sa faible solubilité : dans l'eau alcoolisée à 10 % en volume, il est possible de dissoudre 3,2 g. d'acide *o*-toluique dans 100 cm³, mais vers l'ébullition, l'acide est entraîné par la vapeur d'eau d'une manière appréciable. La cristallisation dans la ligroïne bouillant entre 60° et 75°, ou mieux dans l'heptane de pétrole (E=98° — 100°) est plus commode ; dans un erlenmeyer muni d'un réfrigérant à cinq boules fonctionnant comme reflux, on dissout à l'ébullition 20 g. d'acide dans 200 cm³ de solvant ; après avoir éteint le brûleur on filtre rapidement la solution au moyen d'un entonnoir préalablement chauffé à l'étude et couvert d'une plaque de verre ; le filtrat recueilli dans un erlenmeyer est réchauffé pour dissoudre les cristaux déposés, puis on le refroidit brusquement, sous le jet d'un robinet d'eau ; pendant ces opérations l'erlenmeyer est muni d'un bouchon qui le ferme incomplètement afin de réduire les pertes du solvant par évaporation. Les cristaux sont séparés à la trompe, lavés trois fois avec le solvant, essorés complètement et mis à sécher à l'air. Ce mode opératoire a été suivi pour toutes les cristallisations effectuées sur les acides benzoïques substitués.

L'acide *o*-toluique purifié fond très nettement à :

$$F=104^{\circ}8 \text{ (non corrigé, } 104^{\circ}7 \text{).}$$

Les essais de solubilité ont fourni des résultats absolument concordants. Pour un autre lot, l'accord des résultats était médiocre, le point de fusion était 104°1—104°4 ; j'ai donc réitéré la cristallisation dans l'heptane à deux reprises, le point de fusion s'est élevé à

104°2—104°6 (non corrigé).

Acide m-Toluique.— Ce corps se dissout difficilement dans l'eau bouillante ; l'excès passe à l'état liquide et, par refroidissement, donnerait des grumeaux qui souilleraient l'acide cristallisé. Le mode opératoire suivant supprime cet inconvénient ; on dissout au bain-marie :

	Acide <i>m</i> -toluique.....	10 g.
dans	Alcool à 96° G.L.....	25 cm ³ ;
la solution alcoolique est diluée avec	Eau distillée.....	600 cm ³ ;

on chauffe un peu au-dessous de l'ébullition pour redissoudre l'acide précipité, on continue comme précédemment.

L'acide purifié fond à

F=111°5—112°2 ;

il se comporte bien dans les essais de solubilité.

Acide p-Toluique.— La solubilité dans l'eau étant trop faible, contrairement à l'indication de Beilsteins-Handbuch der organischen Chemie, nous l'avons cristallisé dans l'alcool à 48° G.L. dans lequel il se dissout aisément dans les conditions que voici :

Acide <i>p</i> -toluique	34 g.
Eau	150 cm ³
Alcool à 96° G.L.....	150 cm ³ .

L'acide essoré et séché fond à

F=179°5—180°4 ;

les déterminations de solubilité sur deux essais amenés à la saturation par dissolution ou par cristallisation ont toujours donnés des résultats concordants.

Acide o-Chlorobenzoïque.— Ce corps a été préparé au Laboratoire de Chimie de la Faculté Catholique des Sciences de Lyon par oxydation de l'*o*-chlorotoluène au moyen du permanganate de potassium, d'après le procédé de GRÄBE³³. Malheureusement la matière première n'était pas pure et il faut croire que le traitement de l'acide *o*-chlorobenzoïque eût été plus facile si nous avions oxydé l'*o*-chlorotoluène utilisé comme solvant, mais j'étais obligé d'économiser ce liquide.

L'acide *o*-chlorobenzoïque a été dissous à l'ébullition dans 23 parties d'eau. Après cristallisation, son point de fusion est 138°5—138°9. Dans les mesures de solubilité, on a observé avec ce produit des écarts considérables entre deux essais parallèles. En conséquence, on décida de cristalliser à nouveau cet acide ; trois cristallisations successives firent monter le point de fusion jusqu'à 138°7—139°3, soit :

F=139°4—140°0 (corr.).

L'acide recristallisé quatre fois se comporte ensuite normalement aux essais de solubilité.

Acide m-Chlorobenzoïque. — Le premier échantillon dont j'ai dû entreprendre la purification était tout à fait impur, il fondait entre 132° et 138°, alors que le point de fusion exact est voisin de 155°. Dans la suite, j'ai mis la main sur un produit brut plus intéressant, fondant entre 149°5 et 151°9.

Remarquant que les sels de baryum des acides benzoïques substitués en méta sont très peu solubles dans l'eau et, en outre, bien cristallisables, j'ai d'abord transformé l'acide *m*-chlorobenzoïque en sel de baryum :

Acide <i>m</i> -chlorobenzoïque.....	16 g.
Baryte cristallisée	16 g.
Eau	300 cm ³ .

La dissolution est à peu près complète à l'ébullition, la solution obtenue est nettement alcaline à la phtaléine du phénol ; par refroidissement elle abandonne le *m*-chlorobenzoate de baryum en paillettes brillantes ; le sel est essoré et lavé à l'eau distillée. L'acide est remis en liberté en délayant le gâteau humide dans :

Eau distillée.....	250 cm ³
Acide chlorhydrique concentré .	10 cm ³ ;

le liquide est porté à 100°, mais l'acide précipité ne se dissout pas complètement. On l'a cristallisé ensuite dans l'alcool aqueux où il se dissout abondamment pour une teneur en alcool correspondant à 40° G.L., mais il est nécessaire de diluer encore la solution froide avec de l'eau pour le précipiter ; l'eau alcoolisée au cinquième conviendrait mieux, mais la solubilité de l'acide *m*-chlorobenzoïque décroît très rapidement par abaissement de température et la filtration de la solution est très pénible. L'ensemble de ces traitements ont porté à 142°—147° le point de fusion de l'échantillon impur.

Devant les difficultés de ce procédé de purification, je me suis tourné vers un solvant organique comme le benzène dont cinq centimètres cubes peuvent dissoudre, à l'ébullition, un gramme d'acide *m*-chlorobenzoïque. Deux cristallisations successives pour tout l'acide que je possédais ont porté le point de fusion à 153°4—154°3, puis à 154°5—155°2.

On a donc :

$$F=154^{\circ}6-155^{\circ}3 \text{ (corr.)}.$$

L'acide obtenu, d'aspect amorphe, donne aux essais de solubilités des nombres concordants.

Ajoutons que le benzène pourrait être remplacé par le toluène, solvant qui est toujours d'une manipulation plus aisée en raison de son point d'ébullition supérieur.

Acide o-Nitrobenzoïque. — Le produit commercial paraît assez pur ; l'intervalle de fusion est très étroit : 145°3—145°7. L'eau convient bien pour la cristallisation.

Acide <i>o</i> -nitrobenzoïque.....	40 gr.
Eau distillée.....	120 cm ³ .

La solution bouillante filtrée sur entonnoir chaud est abandonnée jusqu'à l'apparition des premiers cristaux ; à ce moment on ajoute 50 cm³ d'eau froide, ce qui détermine un abondant dépôt d'acide *o*-nitrobenzoïque, on achève ensuite le refroidissement en agitant le récipient sous un jet d'eau. L'acide purifié fond nettement :

$$F=146^{\circ}8-147^{\circ}1.$$

Je montrerai que la solubilité de l'acide *o*-nitrobenzoïque dans tous les solvants benzéniques est extraordinairement faible, circonstance plutôt défavorable à la précision des mesures ; malgré cela les résultats des deux déterminations parallèles sont en très bon accord.

Acide m-Nitrobenzoïque. — Comme pour l'acide *m*-chlorobenzoïque la purification de ce corps est très laborieuse. Le produit commercial est manifestement souillé d'une proportion notable des deux autres isomères ; il fond entre 132° et 138°, au lieu de 141°1, température fournie par la littérature. L'acide se dissout dans 20 fois son poids d'eau bouillante ; mais il se sépare de la solution en voie de refroidissement sous la forme d'une huile brune qui se prend ultérieurement en masse ; en s'efforçant de maintenir la solution en sursaturation jusqu'aux environs de 70°, on peut obtenir la séparation de l'acide en cristaux, $F=137^{\circ}2-139^{\circ}4$.

Le *m*-nitrobenzoate de baryum est un sel peu soluble, cristallisant en belles aiguilles, j'ai donc transformé l'acide brut en sel de baryum, au moyen de lessive de baryte ; la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le sel à l'ébullition est environ 28 fois le poids de celui-ci. Ce procédé de purification a été utilisé autrefois par HOLLEMAN ³⁶ pour les trois acides nitrobenzoïques, cet auteur dissolvait chaque acide dans l'ammoniaque étendue et précipitait son sel de baryum par addition d'une solution de Cl²Ba ; l'emploi de la lessive de baryte vers l'ébullition est plus commode, rien ne justifiant le passage par le sel d'ammonium. Après plusieurs cristallisations successives du sel de baryum, on le décompose par l'acide nitrique dilué, soit pour 100 grammes de nitrobenzoate :

Eau.....	1400 cm ³ ,
Acide nitrique 36°B.....	50 cm ³ .

La dissolution est complète à l'ébullition, par refroidissement l'acide *m*-nitrobenzoïque cristallise avec une tendance très marquée à se séparer en huile. Son point de fusion s'élève très lentement après chaque cristallisation, je note :

$$138^{\circ}2-140^{\circ}4, 138^{\circ}4-140^{\circ}6 ; 139^{\circ}0-141^{\circ}2 ;$$

l'intervalle de fusion reste très large.

Une partie de l'acide a été recristallisé dans le toluène (200 cm³ pour 40 g.) ; l'opération paraît s'effectuer normalement ; mais le produit obtenu n'est pas meilleur (fus. de 138°6 à 140°6). On pourrait supposer que l'acide *m*-nitrobenzoïque retient énergiquement les solvants, eau ou toluène ; or les derniers points de fusion ont été déterminés sur des cristaux séchés à l'étuve à 110°—120° pendant plusieurs jours.

J'ai commencé à déterminer les solubilités de cet acide sur les derniers échantillons après trois cristallisations du sel de baryum

et une cristallisation de l'acide dans l'eau, suivie ou non d'une cristallisation dans le toluène ; les résultats des deux essais parallèles à froid et à chaud (v. chap. V) présentaient des différences énormes.

Devant l'insuccès de mes efforts, j'ai abandonné ces lots et j'ai mis en expérience un échantillon d'acide *m*-nitrobenzoïque « pour analyse » de la maison Schuchardt ; son point de fusion est :

$$F=141^{\circ}6-142^{\circ}4,$$

sans traitement ; la concordance des résultats dans les déterminations de solubilité est des plus satisfaisantes.

Acide o-Oxybenzoïque (salicylique). — Le produit étudié est l'acide salicylique « standard » pour déterminations calorimétriques ; son point de fusion est :

$$F=158^{\circ}5-158^{\circ}9;$$

il se comporte bien dans les essais de solubilité.

Acide p-Oxybenzoïque. — Dans le commerce, on trouve fréquemment des échantillons souillés d'acide salicylique ; il est décelé par l'apparition d'aiguilles brillantes de point de fusion $156^{\circ}-158^{\circ}$ lorsqu'on chauffe le produit vers 160° , température à laquelle l'acide salicylique se sublime. Pour purifier l'acide *p*-oxybenzoïque, on peut entraîner l'acide salicylique à la vapeur d'eau, mais l'opération est très longue ; si l'acide à purifier a un point de fusion assez voisin des données de la littérature (210° à 213°), on peut se contenter de le cristalliser à plusieurs reprises dans l'eau (4 parties d'eau pour une partie d'acide), en ajoutant, au besoin, un peu de noir animal ou de charbon actif. Ainsi j'ai obtenu un acide fondant à

$$F=213^{\circ}2-214^{\circ}0.$$

Le dosage acidimétrique de l'acide *p*-oxybenzoïque présente quelques difficultés ; la prise d'essai se dissout facilement dans l'eau ; en ajoutant un volume surabondant de lessive de soude pour former le *p*-oxybenzoate de Na, on obtient une solution brune et, pendant le titrage en retour de l'excès de soude, il n'est pas possible de voir le virage de la phtaléine du phénol servant d'indicateur. Pour suivre la neutralisation, on peut faire des touches avec des gouttes de la solution sur du papier à la phtaléine ou sur des gouttes de l'indicateur déposées sur une assiette ; la précision du titrage reste encore faible. La phtaléine du thymol ne donne pas un meilleur résultat : la solution du *p*-oxybenzoate de sodium avec un excès de soude, colorée en bleu par cet indicateur, perd progressivement sa teinte et il est impossible de saisir le terme de la neutralisation. Ces observations confirment, en ce qui concerne l'acide *p*-oxybenzoïque, celles de WALKER et WOOD³ qui furent contraints de substituer le rouge Congo à la phtaléine du phénol dans le titrage des acides oxybenzoïques. Mais pour l'acide salicylique, cet indicateur peut être employé en toute rigueur, le virage est très net et les résultats des titrages ne laissent rien à désirer.

La fonction acide semble donc se comporter d'une façon anormale chez l'acide *p*-oxybenzoïque ; il y aurait lieu d'étudier par les méthodes modernes, par exemple, au potentiomètre, l'état de cet

acide en solution neutre, alcaline ou acide, ce qui expliquerait les difficultés rencontrées dans les titrages et montrerait à quelle

concentration en ions H^+ ou à quel pH correspond la neutralisation de la fonction acide. Quant à l'inconvénient résultant de la teinte brune des solutions alcalines, je peux dire, après plusieurs essais, que l'emploi de colorants fluorescents tels que la fluorescéine permettrait de le supprimer, si l'on préférerait le titrage aux indicateurs au titrage potentiométrique.

Pour déterminer la solubilité de l'acide *p*-oxybenzoïque il ne me restait alors qu'à évaporer une masse connue de solution saturée et à évaluer la quantité d'acide déposé après dessiccation complète. Une telle détermination effectuée avec le toluène comme solvant a montré que la solubilité est infime ; l'acide *p*-oxybenzoïque perdait donc tout intérêt dans la comparaison des propriétés dissolvantes des liquides décrits en A. Je l'ai donc retiré du programme de mes déterminations.

Acide o-Aminobenzoïque (anthranilique). — La matière première (des Établissements Tencé, à Aubervilliers) est fortement colorée en brun rougeâtre, son point de fusion est trop bas, l'intervalle de fusion, considérable : $139^{\circ}5-143^{\circ}3$. Nous l'avons cristallisé dans l'eau (14 fois le poids d'acide) en présence de charbon actif ; dès la première cristallisation le point de fusion s'est élevé de 3° environ et nous avons obtenu un produit incolore ou légèrement jaunâtre ; une seconde cristallisation fait encore monter légèrement le point de fusion ; l'élévation est insensible par une troisième cristallisation, et l'on peut admettre :

$$F=145^{\circ}0-145^{\circ}7$$

mais j'ai eu la surprise d'obtenir un acide présentant une teinte rose très nette.

Le dosage volumétrique de l'acide anthranilique purifié a été effectué, comme à l'ordinaire, par transformation en anthranilate de sodium au moyen d'un volume connu et en excès de lessive de soude ; la solution sodique est absolument incolore et ne paraît pas s'altérer à l'air. Pour évaluer l'excès d'alcali, on ajoute une solution chlorhydrique après avoir sensibilisé la liqueur par addition de phtaléine du phénol ; on constate ainsi que la décoloration est progressive et que le liquide paraît encore teinté en rose alors que le volume de solution chlorhydrique consommé est manifestement trop considérable ; donc le titrage est erroné en présence de la phtaléine du phénol. Ici la phtaléine du thymol nous a rendu le plus grand service, la décoloration de la liqueur bleue est très nette et le dosage volumétrique donne d'excellents résultats. Pour expliquer cette anomalie, nous remarquerons que l'intervalle de virage de la thymol-phtaléine est, dans l'échelle des pH , assez différent de celui de la phénol-phtaléine ; pour celle-ci, les limites de la zone de virage sont :

$$pH=8,2 \text{ et } 10,0$$

et pour celle-là

$$pH=9,3 \text{ et } 10,5$$

d'après KOLTHOFF ³⁷.

Il en résulte que la solution incolore reste plus alcaline en présence de thymol-phtaléine qu'en présence de phénol-phtaléine ; or l'expérience montre que les solutions alcalines d'anthranilate de sodium ne se colorent pas spontanément. En présence de phénol-phtaléine, l'acide libre ou bien le chlorhydrate



dont les molécules pourraient déjà se former en un tel milieu subiraient une transformation (probablement, une oxydation) qui se traduirait par l'apparition de la teinte rose empêchant de percevoir le virage de la phtaléine. Ajoutons que la variation du pH de fin de titrage n'introduit aucune erreur dans le dosage, car on effectue toujours un titrage à blanc sur la lessive sodique à la même concentration et avec le même indicateur.

Ayant résolu le problème du titrage exact de l'acide *o*-aminobenzoïque, j'ai constaté que les résultats obtenus avec cet acide dans les déterminations de solubilités concordaient parfaitement entre eux.

Résumé. — 1° J'ai montré que la purification des solvants organiques bouillant au-dessous de 170° s'effectuent bien par rectification au moyen de la colonne de ROBERT ; dans le cas du *p*-xylène, en effet, on voit qu'une matière première dont le point de cristallisation est nettement inférieur à la température admise par le Bureau international des étalons physicochimiques fournit par rectification soignée un liquide présentant très sensiblement les constantes physiques voulues ; la constance de la température de passage d'une fraction peut donc être regardée comme une présumption très sérieuse pour la pureté du distillat.

Dans le tableau suivant, sont rassemblées les constantes des solvants utilisés :

	Densité	Fusion	Ébullition	Indice de réfraction	Réfraction moléculaire	
					obs.	calc.
Toluène	(0°)0,8843	»	110,6°	1,4991	31,04	30,93
<i>o</i> -Xylène	(0°)0,8965	»	143,7	1,5079	35,78	35,98
<i>m</i> -Xylène.	(0°)0,8809	»	138,8	1,4997	35,81	—
<i>p</i> -Xylène	(15°)0,8657	13,25°	138,1	1,4982	35,90	—
Chlorobenzène .	(0°)1,1277	»	131,2	1,5270	31,12	31,18
<i>o</i> -Chlorotoluène.	(0°)1,1016	»	158,8	1,5279	35,82	35,79
<i>m</i> -Chlorotoluène	(0°)1,0917	»	161,8	1,5245	35,96	—
<i>p</i> -Chlorotoluène	(15°)1,0745	7,50°	161,4	1,5232	35,98	—
Chlorure de benzyle	»	»	»	»	»	»
Nitrobenzène ..	(15°)1,2082	5,70°	»	(19°)1,5530	32,68	»

Les réfractions moléculaires sont calculées par la formule :

$$R_m = \frac{M}{\mu} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

n étant l'indice pour la raie D du sodium à 15°, indice reproduit dans le tableau (sauf pour le nitrobenzène). La masse spécifique μ à 15° a été déduite des valeurs à 0° fournies par l'expérience en utilisant les coefficients de température donnés par TIMMERMAN, soit :

Toluène, 0,000926; *m*-Xylène, 0,00085; *p*-Xylène, 0,00087; Chlorobenzène, 0,00108; *o*-Chlorotoluène, 0,00096.

2° J'ai purifié par cristallisation plusieurs acides benzoïques substitués; la technique adoptée ne constitue pas une innovation, mais les renseignements donnés par les auteurs pour cette purification sont souvent très incomplets et j'ai tenu à les compléter en relatant les détails des traitements. La détermination des solubilités permet de contrôler la pureté des produits et offre un critérium au moins aussi sérieux que le point de fusion, si l'on remarque que l'accord est loin d'être réalisé sur cette constante, même pour des corps utilisés dans des recherches physicochimiques.

Néanmoins, j'indique ci-dessous, à titre de référence, les points de fusion corrigés des acides employés :

Acide benzoïque	122,2—122,4°
— <i>o</i> -toluique	104,8°
— <i>m</i> -toluique	111,5—112,2°
— <i>p</i> -toluique	179,5—180,4°
— <i>o</i> -chlorobenzoïque	139,4—140,0°
— <i>m</i> -chlorobenzoïque	154,6—155,3°
— <i>o</i> -nitrobenzoïque	146,8—147,1°
— <i>m</i> -nitrobenzoïque	141,6—142,4°
— <i>o</i> -oxybenzoïque (salicylique)	158,5—158,9°
— <i>p</i> -oxybenzoïque	213,2—214,0°
— <i>o</i> -aminobenzoïque (anthranilique)	145,0—145,7°.

CHAPITRE V

DÉTERMINATION DES SOLUBILITÉS

CHOIX DE LA MÉTHODE.

Le système formé d'une solution saturée et de l'un des constituants à l'état solide est bien défini à chaque température, c'est-à-dire que la concentration de la solution est une fonction de la température seule, et cette dépendance s'étend à toutes les autres propriétés de la phase liquide. Au point de vue expérimental, on peut fixer la valeur de la température et évaluer la concentration correspondante en analysant la solution saturée, tel est le principe de la *méthode directe, statique* ou *analytique* pour la détermination des solubilités ; ou bien, on cherche à quelle température une solution de composition connue devient saturée c'est-à-dire abandonne l'un de ses constituants à l'état solide ou liquide : cette méthode peut être appelée *dynamique*, puisqu'on observe la transformation qui se produit au voisinage de la saturation ; avec ALEXEJEV³⁸ qui, le premier, paraît l'avoir employée d'une manière systématique, on l'appelle aussi méthode *synthétique*.

En parcourant les mémoires relatifs à la solubilité, on est frappé par la préférence marquée des physicochimistes pour la méthode dynamique. Rappelons en premier lieu les recherches classiques d'ÉTARD sur la solubilité des sels métalliques dans l'eau ; les mesures cryoscopiques qui se rattachent étroitement aux déterminations de solubilité consistent à noter la température à laquelle apparaissent les premiers cristaux du solvant. La méthode dynamique a été employée exclusivement par SIDGWICK et ses collaborateurs et par CARRICK ; la plupart des résultats de JOHNSTON et de son école ont été obtenus par la même voie ; j'ai signalé leurs travaux au chapitre premier et la liste en est donnée à la bibliographie rassemblée à la fin de cet exposé. CHIPMAN³⁹ a construit les courbes de solubilité de l'acide benzoïque dans le benzène et le toluène par la méthode dynamique sauf deux ou trois points déterminés par voie analytique. WALKER et WOOD³ dosent volumétriquement les acides oxybenzoïques contenus dans des solutions saturées. Mais les cas d'emploi de la méthode analytique sont réellement peu nombreux et la grande majorité des données de solubilité ont été obtenues par la méthode synthétique. Il n'est donc pas étonnant que la technique de cette dernière soit très perfectionnée et sa forme la plus précise lui a été donnée par LEE WARD⁴⁰ dans un travail relatif aux solubilités du naphthalène ; les

chercheurs qui auraient à s'en servir recourront avantageusement à son mémoire.

On comprend sans peine que le dosage d'une substance organique dans un système à deux constituants soit *a priori* un problème insoluble, à moins que l'on puisse la séparer par voie physique, par exemple, par évaporation. Dans ce cas, le procédé peut donner lieu à cette objection, qui s'élève aussi contre la méthode synthétique : *le poids de matière qui constitue le résultat immédiat de l'expérience ne représente pas le poids d'un corps pur* ; ainsi tous les corps solides pouvant souiller le constituant dosé par évaporation se retrouveront dans le résidu fixe ; de même dans l'application de la méthode synthétique, le risque n'est pas écarté d'introduire avec le constituant solide quelque impureté dont la masse entachera d'erreur la solubilité indiquée à une certaine température. Si, au contraire, on peut appliquer au dosage de l'un des constituants du mélange une méthode judicieuse, spécifique de ce corps, cette cause d'erreur systématique est supprimée. Or, en chimie organique, on connaît quelques méthodes assez générales pour le dosage de tous les corps possédant une fonction déterminée ; si l'on avait plusieurs composés de même fonction, ils seraient dosés globalement, mais nous verrons que la méthode statique fournit un indice très sûr de la pureté du corps de fond et permet à l'expérimentateur d'affirmer les résultats avec une certitude supérieure à celle de la méthode dynamique.

Ces considérations m'ont conduit à prendre comme corps dissous les acides benzoïques substitués ; pour ces composés la méthode d'analyse est très simple puisqu'elle consiste, en principe, en un dosage volumétrique. Mais j'envisage très sérieusement l'extension de la méthode aux dérivés nitrés (réduction du groupe — NO²), des amines (saturation de la fonction basique ou dosage par précipitation d'un sel haloïde), des aldéhydes, des cétones, etc...

Sur quel intervalle de température faut-il étendre les déterminations de solubilité ? L'étude complète d'un système particulier implique naturellement l'exploration de tout le domaine réalisable allant des plus basses températures jusqu'au point d'ébullition du mélange en présence d'un excès de l'un des constituants ; SIDGWICK s'est efforcé d'atteindre les hautes températures en délaissant les températures moyennes où subsiste une phase solide. Mon but n'étant pas simplement la construction de quelques courbes de solubilité, mais bien la comparaison des pouvoirs dissolvants de neuf solvants organiques de constitution voisine, je me suis borné à déterminer les solubilités à deux ou trois températures comprises entre 0° et 35°. Les résultats obtenus se relient d'une manière simple en utilisant la représentation graphique dans le système de coordonnées $\left(\frac{1}{T}, \log N\right)$; les courbes de solubilité sont toujours

proches de la forme rectiligne ; l'allure de ces solutions ne laisse pas supposer l'existence de phénomènes tels que solvation, polymérisation, dissociation, etc... qui compliqueraient leur étude. Si l'on avait rencontré quelque anomalie dans les courbes de solubilité, des expériences complémentaires auraient été nécessaires ; mais des résultats de nos mesures, il ressort que les propriétés des solvants indiqués, c'est-à-dire l'influence des substituants et de

l'isomérisie, se déduisent simplement du rapprochement des solubilités dans l'intervalle de température 0° — 35° .*.

En conséquence, la solubilité a été, en principe, déterminée à trois températures : 0° , 15° , 32° pour les acides les plus solubles et dans les solvants cristallisant au-dessous de 0° , et à deux températures, par exemple, 15° et 35° pour les acides peu solubles, ou dans les solvants qui cristallisent au-dessus de 0° (*p*-xylène, *p*-chlorotoluène, nitrobenzène).

DESCRIPTION DE LA MÉTHODE DIRECTE.

L'équilibre d'une solution avec l'un de ses constituants peut être atteint par deux voies opposées : 1^o par dissolution du constituant cristallisé à la température t de l'équilibre ; 2^o par cristallisation de ce constituant à partir d'une solution qui était saturée à une température supérieure à t , ce qui suppose que la solubilité est une fonction croissante de la température. Lorsque les deux constituants d'un mélange sont des liquides, la réalisation de l'équilibre nécessite un temps très court ; si, au contraire, l'un des constituants se trouve à l'état cristallisé, sa dissolution jusqu'à la concentration de la solution saturée peut exiger un temps assez considérable ; d'autre part, l'équilibre vrai peut être masqué par un faux équilibre donnant lieu à une solution sursaturée lorsque la substance solide doit se déposer d'un mélange en cours de refroidissement. Mais on aura un critérium de l'équilibre vrai en considérant simultanément deux solutions obtenues, l'une par dissolution du constituant cristallisé, l'autre, après sa cristallisation d'une solution déjà sursaturée. C'est le mode opératoire que j'ai adopté dans toutes mes expériences ; il avait été suivi autrefois par WALKER et WOOD.³

Appareillage. — Les solutions ont été préparées dans des tubes à essais de diamètre égal à 22 millimètres et de hauteur, 220 millimètres. Chaque tube est muni d'un agitateur constitué par un gros fil de nickel **, façonné en bécule à son extrémité inférieure ; un bouchon de liège échancré pour laisser un passage suffisant à l'agitateur ferme presque complètement le tube.

Plusieurs tubes à dissolution sont fixés sur une large plaque de liège (diam. 130 mm.), l'ensemble est placé dans un récipient spacieux, becherglas de 3 litres ou cloche à douille renversée. La plaque de liège porte en outre un tube identique aux tubes à dissolution contenant un thermomètre de précision gradué en dixièmes de degré ; ce thermomètre indiquera la température de l'essai, son réservoir est baigné par un des solvants sur une hauteur sensiblement égale à la hauteur des solutions dans les tubes en expérience.

Le récipient extérieur constitue le *thermostat*. La méthode directe a été appliquée à des températures allant de 0° à 35° . Dans

* La polymérisation de l'acide benzoïque et de ses produits de substitution en molécules doubles sera démontré au chapitre VII. Ce fait, qui se dégage de l'étude cryoscopique de leurs solutions, a permis de leur appliquer la loi des solutions idéales qu'elles ne suivraient pas sans cela.

** Ce métal n'a pas montré le moindre signe de corrosion dans les solutions d'acides benzoïques ; après vingt mois les agitateurs sont à peine ternis et reprennent le poli par simple essuyage au papier joseph. Par contre, le cuivre et ses alliages sont légèrement attaqués au bout de quelques heures.

les essais effectués à 0°, on utilise la glace fondante en petits fragments dont on remplit le récipient qui est alors une cloche à douille, afin de permettre l'écoulement régulier de l'eau de fusion. Lorsque la température d'équilibre est voisine de la température ambiante (entre 12° et 20°), on réalise le meilleur et le plus simple des thermostats en plaçant le récipient dans une salle fermée dont la température est peu influencée par les variations extérieures au cours de la journée, qui représente la durée d'un essai ; la figure 2 donne un graphique de la température du thermostat placé dans ces conditions : l'écart maximum pendant huit heures est de 0°3, mais la température est restée absolument constante (12°40) pendant les quatre dernières heures.

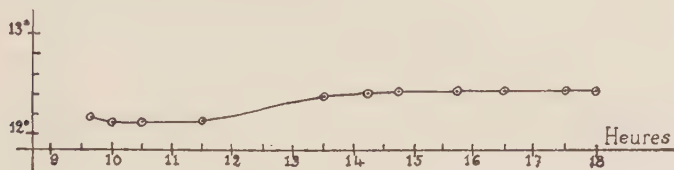
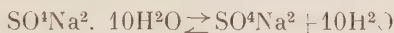


FIG. 2.

J'ai cherché à réaliser une température fixe de 32° 6 en utilisant l'équilibre :



entre les trois phases : sulfate de sodium décahydraté, sulfate de sodium anhydre, solution saturée du sel. Pour cela, on introduisait dans un becherglas de 3 litres, 4 kg. de sulfate de sodium hydraté, 1/2 kg. de sulfate desséché et l'on portait la température de la masse vers 35° dans un bain-marie ; on disposait le premier becherglas dans un becherglas semblable de 4 litres, de telle sorte que les parois des deux récipients ne se touchent pas ; dans ce but, on posait sur les bords du vase extérieur quelques morceaux de corde d'amiante. Les deux récipients étaient ensuite immergés dans un grand bain d'eau d'une contenance de 60 litres dont la température avait été réglée préalablement vers 32°. La température du thermostat s'abaisse assez rapidement jusqu'aux environs de 32° et ne subit ensuite que des variations très faibles, comme le montre le graphique (*fig. 3*), la différence entre les températures extrêmes étant 0°15, la température finale, 31°85, s'est maintenue constante à 0,05 près pendant quatre heures ; la courbe supérieure, tracée en pointillé, dont les ordonnées sont mesurées sur l'échelle de droite, montre la variation de la température du bain extérieur dans le même temps.

D'après ces deux courbes, on voit que le système constitué par les deux variétés cristallisées du sulfate de sodium et par sa solution aqueuse saturée réagit bien contre les variations de température du bain extérieur. Son action régulatrice serait parfaite s'il était possible de l'agiter afin que le contact entre les trois phases existe en tous points ; or, l'agitation mécanique de la masse pâteuse est difficile ; l'opérateur peut y suppléer dans une certaine mesure, mais la conduite des essais est toujours laborieuse. C'est pourquoi

j'ai abandonné par la suite l'emploi du bain de sulfate de sodium pour revenir au bain liquide.

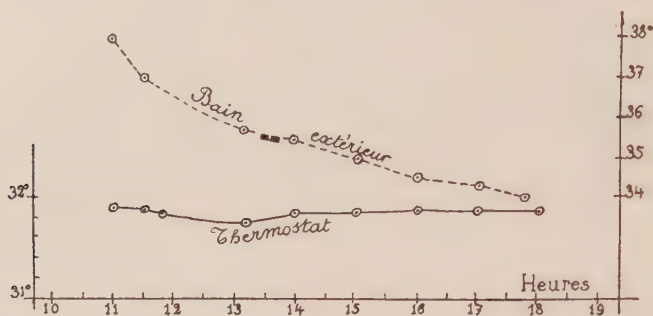


FIG. 3.

Le thermostat employé dans les dernières séries de mesures est constitué par un récipient en fer galvanisé (lessiveuse) d'une capacité de 40 litres. Il est fermé par un couvercle en bois à quatre trous : le premier trou muni d'un guide en bronze livre le passage à l'arbre de l'agitateur ; le deuxième est destiné à recevoir un thermomètre ; sur les bords des deux derniers, sont vissés deux récipients en cuivre d'une hauteur de 225 mm. et d'un diamètre de 135 mm. Nous appellerons « mouffles » ces deux récipients ; ils sont fermés par deux plaques de liège sur lesquelles on fixe, dans l'un, les tubes à dissolution et, dans l'autre, les tubes recevant les pipettes avant les prélèvements, afin qu'elles prennent la température du thermostat. La masse d'eau contenue dans celui-ci est agitée vigoureusement au moyen d'une hélice fixée sur un arbre en acier. Sur la face inférieure du couvercle sont montées deux lampes à incandescence de 60 watts qui peuvent être associées, par le jeu d'un interrupteur et d'un commutateur à trois directions, en série ou en parallèle, ou même allumées séparément ; le circuit de chauffage comporte en outre un rhéostat. Le thermostat est isolé, au point de vue calorifique, par un disque de feutre sur lequel il repose et par une enveloppe de feutre sur sa surface latérale ; la constance de la température du thermostat se réalise facilement dans l'intervalle compris entre la température du laboratoire et 35°.

Mode opératoire d'une détermination. — Soit à déterminer la solubilité de l'acide *o*-chlorobenzoïque dans le toluène à 32°. Il est utile de connaître une valeur approchée de cette solubilité déduite soit d'un essai préliminaire (qui s'impose chaque fois que l'on aborde l'étude d'un système nouveau), soit de la valeur d'une solubilité à une autre température ; dans ce cas, il suffit de porter sur un graphique le point déjà connu : $x_1 = \frac{1}{T_1}$, $y_1 = \log N$ et de le réunir par une droite au point $x = \frac{1}{T}$, $y = 0$; sur cette droite, on peut alors lire la valeur de N correspondant à la température T de l'essai

projeté. On trouve ainsi une solubilité approximative de 3 g. pour 100 g. de solvant à 32°. Dans deux tubes à dissolution desséchés à l'étuve, on introduit :

Acide <i>o</i> -chlorobenzoïque	1,2 g.
Toluène	20 cm ³
	(soit 18 g. environ)

La proportion d'acide, — 6,7 % — représente donc le double de sa concentration dans la solution saturée.

L'un des tubes est introduit immédiatement dans le thermostat préalablement réglé ; le second tube est porté à une température telle que son contenu devienne homogène, on l'immerge ensuite dans le thermostat. Par abréviation, le premier tube sera dit *froid*, et l'autre, *chaud*. Dans le tube froid, la saturation s'établira par valeurs croissantes de la concentration tandis que, dans le tube chaud, la solution s'approchera de l'équilibre par diminution de sa concentration ; l'équilibre vrai sera réalisé si les deux solutions ont la même concentration à la fin d'une expérience. Les tubes étant dans le thermostat, on agite toutes les demi-heures les solutions pendant une minute, en même temps on note la température et, le cas échéant, on cherche à limiter sa variation. En général, la durée d'une expérience n'a jamais été inférieure à sept heures ; on a pu constater que ce temps est plus que suffisant vers 25° ; de ce chef on s'est contenté d'un temps de contact de 3 à 4 heures dans plusieurs essais effectués vers 32°.

Dans son ouvrage très recommandable ⁴¹, A. SEIDELL consacre à l'exposé des méthodes de détermination des solubilités un long appendice, dans lequel on trouve cette phrase : *On peut poser que toute détermination de la solubilité d'un corps solide effectuée sans une agitation permanente est sujette à caution quant au résultat, lequel peut ne pas représenter l'équilibre, comme on l'exige d'une telle donnée* *. Je crois devoir défendre le mode opératoire qui vient d'être décrit et qui serait suspect au jugement de SEIDELL ; la concordance entre les résultats de deux essais parallèles, parfois excellente, et qui reste toujours au-dessus de la limite de précision de l'analyse, montre que l'équilibre réel est bien atteint. La nécessité d'une agitation continue est peut-être moins absolue que dans la plupart des expériences du même genre en raison du petit volume occupé par le système et de l'étendue assez considérable de la phase solide, ce qui tient à la finesse des cristaux des dérivés de l'acide benzoïque.

Prélèvement des échantillons. — L'échantillon de la solution saturée destiné à l'analyse est prélevé au moyen d'une pipette à boule dont le volume moyen peut être 7, 10 ou 15 cm³ ; le choix de la pipette est conditionné par la concentration approximative de la solution ; pour un acide très peu soluble, on prendra la pipette de 15 cm³, au contraire, pour un acide ayant une solubilité normale, on prendra la pipette de 10 cm³, à la température ordinaire, ou la

* « It may in fact be assumed that determinations of the solubility of the solids made without continuous agitation are always open to the suspicion that results do not represent the final equilibrium which such data are required to show. »

pipette de 7 cm³ dans les essais effectués à 32°. Les pipettes parfaitement propres (lavées à la lessive de soude, à l'eau, à l'acide nitrique fumant, puis rincées abondamment à l'eau distillée) sont desséchées à l'étuve ; on dessèche en même temps de l'ouate (coton hydrophile). Au sortir de l'étuve, chaque pipette est munie à son extrémité inférieure d'une boulette d'ouate fixée par une ligature en fil métallique fin et à son extrémité supérieure, d'un morceau de tube de caoutchouc avec une pince à vis.

Il est très important de porter les pipettes à la température même des solutions à échantillonner. On peut admettre que l'égalité de température est très sensiblement réalisée lorsque le thermostat est maintenu à la température du laboratoire (que nous avons trouvé isotherme). Mais dans les essais effectués à 0° ou à une température nettement supérieure à la température ambiante, cette égalité n'est évidemment pas réalisée d'elle-même au moment des prélèvements. Au cours des premières déterminations faites dans la glace fondante, j'ai constaté des écarts notables entre les résultats de deux essais parallèles, ce qui m'a convaincu de la nécessité d'amener les pipettes à 0° afin de ne pas troubler l'équilibre de la solution saturée pendant le prélèvement. En conséquence, chaque pipette équipée comme nous l'avons dit est placée dans un gros tube à essais (analogue aux tubes à dissolution), l'orifice de celui-ci est fermé ensuite par un tampon d'ouate, puis on plonge le tout dans le thermostat (ou, éventuellement, dans la glace fondante) deux heures avant l'instant des prélèvements.

A ce moment, on agite une dernière fois les solutions, on enlève le bouchon et l'agitateur de chaque tube et on y introduit rapidement la pipette après avoir desserré la pince à vis. Le transport de la pipette dure, au plus, trente secondes ; en effectuant la même manœuvre avec un thermomètre précis dont le réservoir est entouré d'une boulette d'ouate, on a vérifié que sa température ne varie sensiblement pas au cours du transport. Par aspiration, on fait pénétrer la solution limpide dans la pipette, la boulette d'ouate jouant parfaitement son rôle de filtre ; lorsque le niveau du liquide atteint la boule supérieure on serre la pince, on élève la pipette, on détache la boulette puis on essuie rapidement l'extrémité effilée du tube.

Le contenu de la pipette est reçu dans une fiole conique de 250 cm³ avec bouchon rodé que l'on a préalablement tarée ; pour cela, on débouche la fiole, on arrache le caoutchouc de la pipette et on laisse le liquide s'écouler en prenant soin qu'il ne mouille pas le col de la fiole ; celle-ci est rebouchée rapidement, puis transportée près de la balance, une seconde pesée donne la masse de l'échantillon. Lorsque l'essai de dissolution s'effectue à une température supérieure à la température ambiante, on pourrait craindre que la cristallisation de l'acide dissous commence dans la pipette, j'ai remarqué que cette cristallisation a lieu, et avec la plus grande facilité, pour l'acide benzoïque et pour l'acide *o*-toluïque ; l'acide *m*-toluïque, bien que ses solutions saturées soient au moins aussi concentrées que celles des deux premiers, n'a pas cette tendance ; il est bien établi que la sursaturation se produit couramment pour tous les dérivés benzéniques bisubstitués en méta¹⁸ ; les acides peu solubles ne cristallisent pas non plus dans les pipettes. Pour empêcher les cristaux d'acide benzoïque de se former avant la

fin du prélèvement, il suffit de saisir à la main la pipette dans sa partie renflée ; l'opération du prélèvement doit être très rapide ; dans la pratique, sa durée totale ne dépasse pas une minute et demie.

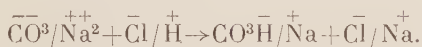
Analyse des solutions saturées. — Le procédé consiste à extraire du solvant l'acide dissous au moyen d'un volume connu et en excès d'une solution alcaline et à doser l'excès de celle-ci au moyen d'une solution titrée d'acide chlorhydrique, avec la phtaléine du phénol comme indicateur.

J'ai utilisé comme base la baryte et la soude en solutions de concentration voisine de N/5. La solution de baryte offrait l'avantage

de ne pas renfermer d'ions CO_3^{--} ; mais il est bien difficile d'éviter la formation d'une quantité minime de CO_3Ba au cours des manipulations ; celui-ci est d'ailleurs insoluble et l'acide chlorhydrique ne le redissout pas au cours du titrage en retour pourvu que la solution acide soit ajoutée très lentement. Dans le cas de certains acides, comme l'acide *m*-chlorobenzoïque et l'acide *m*-nitrobenzoïque, les sels de Ba sont très peu solubles ; il en résulte la formation d'un précipité d'aspect savonneux au moment où l'on met en présence la solution organique et la solution barytique ; cette circonstance complique légèrement le titrage en retour ; c'est pourquoi il est préférable de saturer ces acides par la soude. Alors le liquide aqueux, en fin de titrage, peut contenir les ions :



et la phtaléine ne serait ramenée à sa forme incolore qu'après transformation de CO_3^{--} en CO_3H^- :



Malgré l'incertitude sur la quantité des ions CO_3^{--} , l'erreur sur le titrage est négligeable pour les raisons suivantes : 1° on sait préparer des lessives sodiques très peu carbonatées et les conserver à l'abri du gaz carbonique atmosphérique (les flacons contenant les solutions alcalines sont bouchés au liège et leur bouchon porte un tube rempli de chaux sodée, de même la pipette qui peut être remplie automatiquement de la solution alcaline est en relation avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'un tube à chaux sodée) ; 2° suivant le mode opératoire que l'on décrira bientôt, la même erreur s'introduit dans le titrage « à blanc » et dans le titrage des acides dissous, la différence des volumes de solution chlorhydrique consommés n'est donc pas entachée d'une erreur appréciable.

Dans un essai relatif à un système donné, on se trouve en présence de deux fioles coniques contenant les échantillons prélevés dans le tube « chaud » et dans le tube « froid » ; on leur adjoint deux fioles semblables et l'on introduit, à l'aide d'une pipette jaugée un même volume de solution alcaline dans les quatre fioles ; celles-ci sont rangées dans l'ordre suivant : la fiole n° 1 contient la lessive alcaline seule (essai à blanc), les fioles nos 2 et 3 contiennent les solutions organiques à doser, et la fiole n° 4, un essai à blanc. Tous les quarts d'heure, on agite les fioles n° 2 et n° 3 pendant une minute. L'extraction est complète après une heure ;

on rince alors d'un jet de pissette le bouchon et le col de la fiole conique, on ajoute au liquide quatre gouttes d'une solution alcoolique de phénol-phtaléine et on titre l'excès d'alcali par l'acide chlorhydrique approximativement N/5. A l'approche du virage, quelques acides, en particulier l'acide *p*-toluique, commencent à précipiter au point où tombe la goutte de solution chlorhydrique ; une agitation énergique fait disparaître instantanément le précipité par dissolution dans la liqueur encore faiblement alcaline. Dans l'appréciation du point de neutralisation, on est quelquefois gêné par la coloration rose de quelques gouttes du solvant organique en suspension dans la phase aqueuse déjà incolore : il semble que chaque goutte soit enveloppée d'un film dans lequel s'est concentré l'hydroxyde de baryum et que cette adsorption soit favorisée par une quantité infime de CO_3Ba formée au moment de l'addition de la solution barytique ; il n'y a pas lieu de s'inquiéter de cette coloration lorsque les gouttes colorées sont en petit nombre, car le liquide apparaît complètement incolore lorsqu'on agite violemment la fiole de manière à émulsionner la phase organique et qu'on la laisse ensuite décanter ; au contraire, si les gouttes colorées étaient en assez grand nombre, le liquide aqueux, par cette agitation, se teinterait en rose pâle, mais se décolorerait par addition d'une ou deux gouttes de ClH .

Étalonnage de la solution chlorhydrique. — La différence des volumes d'acide chlorhydrique entre un titrage à blanc et un titrage en retour représente l'acidité du corps dissous dans l'échantillon dosé exprimée en ClH . Il faut donc connaître la masse d'acide organique qui équivaut à un centimètre cube de solution chlorhydrique. Pour déterminer cette équivalence, le procédé le plus simple consiste à titrer un poids connu de l'acide organique en suivant le même mode opératoire que pour la détermination d'une solubilité. La mise au point de ce dosage a été assez délicate, les premiers résultats obtenus étaient assez discordants ; ce manque de fidélité paraît devoir être imputé aux deux causes suivantes : 1^o lors de l'introduction d'une quantité pesée d'acide benzoïque, par exemple, dans la fiole conique, des pertes peuvent se produire en raison de la finesse et de la légèreté des cristaux de l'acide ; 2^o un acide cristallisé se dissout assez lentement dans la liqueur alcaline, même par agitation répétée, et l'on peut encore apercevoir des cristaux de certains acides après plusieurs heures ; la quantité d'acide mise en jeu est donc mal connue. Mais puisque le titrage des solutions organiques de l'acide benzoïque et de ses dérivés est très régulier, on devait songer à utiliser comme points de départ de telles solutions préparées à des concentrations connues ; toutefois on s'exposait à une nouvelle cause d'erreur puisqu'il fallait faire intervenir des vases jaugés (fioles jaugées et pipettes) ; de plus, le mode opératoire se trouvait sensiblement compliqué et l'on ne supprimait pas les pertes résultant de la légèreté des cristaux. Or il faut remarquer que le rôle du solvant organique est limité à celui d'un milieu intermédiaire duquel la base extrait aisément l'acide dissous ; il n'était donc pas indispensable de préparer une solution de concentration connue de cet acide.

Sur ces principes, j'ai établi le mode opératoire suivant : dans une fiole conique tarée, on introduit une quantité convenable de

l'acide organique au moyen d'un tube à entonnoir descendant presque au fond de la fiole (on évite ainsi que les particules d'acide ne s'attachent à la paroi); on reporte la fiole sur la balance et on obtient la masse de la prise. On ajoute un volume quelconque (10 à 15 cm³) de toluène pur, l'acide se dissout rapidement; au besoin, on peut tiédir légèrement le contenu de la fiole sur un bain-marie; on introduit ensuite un volume connu de la solution alcaline et on continue comme dans l'analyse des solutions saturées.

Comparaison des titres d'une même solution chlorhydrique. — La solution chlorhydrique étant préparée en grande quantité (plusieurs litres à la fois), on pourra déterminer son titre pour chacun des acides dans le dosage desquels elle sera utilisée. Le tableau ci-dessous contient les résultats expérimentaux obtenus avec la provision de solution chlorhydrique en service depuis le mois de décembre 1930 jusqu'au mois d'avril 1931 :

Acides	Masse <i>m</i>	Volume équivalent de solution ClH <i>V</i>	Titre		Norma- lité $N = \frac{t}{M}$
			$t = \frac{m}{V}$	moyenne	
Benzoïque	mg. 594,4	cm ³ 27,29	21,78	21,82	0,1789
	615,4	28,46	21,85		
<i>o</i> -Toluique	617,3	25,40	24,30	24,30	0,1787
	655,8	27,00	24,29		
<i>m</i> -Toluique	622,6	25,48	24,43	24,45	0,1798
	649,7	26,46	24,46		
<i>p</i> -Toluique	527,3	21,72	24,28	24,30	0,1787
	567,9	23,36	24,31		
<i>o</i> -Chlorobenzoïque .	747,4	26,55	28,15	28,10	0,1796
	742,3	26,46	28,05		
<i>m</i> -Chlorobenzoïque .	720,9	25,69	28,06	28,03	0,1791
	759,1	27,11	28,00		
<i>o</i> -Nitrobenzoïque ..	892,2	29,75	29,99	29,99	0,1796
	807,7	26,93	29,99		
<i>m</i> -Nitrobenzoïque ..	798,9	26,61	30,02	30,02	0,1798
	834,8	27,81	30,02		
Salicylique	545,9	21,97	24,85	24,81	0,1798
	554,3	22,38	24,77		
Anthranilique	802,7	32,78	24,49	24,49	0,1788
	812,3	33,17	24,49		

Les volumes V sont calculés en soustrayant le volume de solution chlorhydrique consommé dans le titrage en retour du volume nécessaire pour saturer un volume de solution alcaline égal à celui qui a servi à dissoudre la prise d'essai de l'acide étudié.

Pour l'acide anthranilique, la thymol-phtaléine a été employée comme indicateur, tant pour le titrage à blanc que pour le titrage en retour, comme on l'a vu au chapitre IV (v. p. 45).

La normalité d'une solution pour un acide donné s'obtient en divisant le titre correspondant t par le poids moléculaire M de l'acide. On voit que l'écart extrême des normalités trouvées pour une solution est de 0,0011, soit, en valeur relative 0,6 %, nous allons voir qu'il est dans la limite des erreurs fortuites. L'accord des résultats de l'étalonnage est une preuve de l'exactitude de la méthode et une garantie de la pureté des acides mis en expérience. On s'étonnera peut-être que des titres différents aient été conservés pour deux acides isomères comme l'acide *m*-toluique et les acides ortho ou para ; j'ai cru préférable d'adopter pour chacun d'eux le résultat fourni par le dosage effectué à partir d'une masse connue d'acide, pour tenir compte de l'inégalité des conditions du virage de l'indicateur coloré ; car les constantes de dissociation des acides isomères ne sont pas les mêmes et, par suite, l'hydrolyse de leurs sels solubles conduit à des équilibres différents.

Calcul des solubilités. — Soient :

p , la masse de l'échantillon en milligrammes ;

v , la différence, en cm^3 , des volumes de ClH dans le titrage à blanc et dans le titrage en retour.

Le poids d'acide dissous dans l'échantillon de la solution saturée est :

$$vt$$

et le poids du solvant :

$$p-vt$$

Si M_1 et M_2 sont les masses moléculaires du solvant et de l'acide dissous, les nombres de molécules en présence sont :

$$n_2 = \frac{vt}{M_2} \text{ pour le corps dissous,}$$

$$n_1 = \frac{p-vt}{M_1} \text{ pour le solvant.}$$

Par suite, les fractions moléculaires sont :

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \text{ pour le corps dissous,}$$

et

$$N_1 = 1 - N_2 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \text{ pour le solvant.}$$

On peut calculer aussi la concentration pondérale de la solution saturée en acide dissous ; elle a pour expression

$$c = \frac{100vt}{p-vt} \text{ g. pour 100 grammes de solvant.}$$

Exemples : Il serait fastidieux de reproduire ici tous les résultats expérimentaux obtenus par application de la méthode directe. Pour concrétiser l'exposé qui précède et pour mieux faire comprendre le mécanisme du calcul, nous donnons les comptes rendus numériques de deux essais.

ESSAI 345. — 22 janvier 1930.

Solubilité de l'acide benzoïque dans le chlorobenzène à 0°C.

Titre de la solution chlorhydrique : t=24,53	I tube « chaud »,	II tube « froid ».
Masse des échantillons (<i>p</i>).....	10.585,4 mg	10.525,4 mg
Volume de solution barytique	25 cm ³	25 cm ³
Volume de solution chlorhydrique.		
a) pour les titrages à blanc	32,58 cm ³	32,53 cm ³
moyenne $V_0=32,56$ cm ³ .		
b) pour les titrages en retour (V_1)	16,55 cm ³	16,75 cm ³
différences : $v=V_0-V_1$	16,01 —	15,81 —
Masse d'acide benzoïque (<i>vt</i>).....	392,7 mg	387,8 mg
— de chlorobenzène ($p-vt$)...	10.192,7 —	10.137,6 —
Molécules d'acide benzoïque		
$n_2=\frac{vt}{122}$	3,219	3,179
Molécules de chlorobenzène		
$n_1=\frac{p-vt}{112,5}$	90,60	90,11
Fractions moléculaires		
de l'acide benzoïque (N_2)	0,03431	0,03408
du chlorobenzène (N_1)	0,9657	0,9658
Solubilité pondérale (<i>c</i>).....	3,85 %	3,82 %

On adopte les moyennes de ces résultats :

$$N_2=0,03420$$

$$N_1=0,9658$$

$$c=3,84 \%$$

ESSAI 363. — 19 février 1930.

Solubilité de l'acide m-toluique dans le p-xylène à 31°85.

Titre de la solution chlorhydrique : t=27,57	I tube « chaud »	II tube « froid ».
Masse des échantillons (p).....	6.167,5 mg	6.302,4 mg
Volume de solution sodique	25 cm ³	25 cm ³
Volume de solution chlorhydrique :		
a) pour les titrages à blanc	33,65 cm ³	33,73 cm ³
moyenne V ₀ =33,69 cm ³ .		
b) pour les titrages en retour (V ₁)...	1,89 —	1,12 —
différences : v=V ₀ —V ₁	31,80 —	32,57 —
Masse d'acide m-toluique (vt)	876,7 mg	897,9 mg
— de p-xylène (p—vt).....	5290,8 —	5404,5 —
Molécules d'acide m-toluique $n_2 = \frac{vt}{136}$	6,446	6,602
— de p-xylène $n_1 = \frac{p-vt}{106}$	49,91	50,99
Fractions moléculaires		
de l'acide m-toluique (N ₂)	0,1144	0,1146
du p-xylène (N ₁)	0,8856	0,8854
Solubilité pondérale (c).....	16,57 %	16,61 %

On adopte les moyennes de ces résultats :

$$N_2 = 0,1145$$

$$N_1 = 0,8855$$

$$c = 16,59 \%$$

Précision de la méthode analytique. — Nous considérons exclusivement la fraction moléculaire N₂ de l'acide, qui constitue la phase solide. Sa valeur est donnée par les formules établies plus haut :

$$N_2 = \frac{n_2}{n_2 + n_1}, \quad n_2 = \frac{vt}{M_2}, \quad n_1 = \frac{p-vt}{M_1};$$

c'est donc une fonction des données de l'expérience t, p, v. Nous calculerons la limite supérieure de l'erreur absolue sur N₂ en l'assimilant à sa différentielle totale, les variables indépendantes étant t, p, v dont les valeurs peuvent être entachées d'erreurs Δt, Δp, Δv. Ce procédé d'évaluation de la précision d'une expérience est couramment utilisé dans les mesures physiques.

Différentions totalement nos formules :

$$\Delta N_2 = \frac{(n_2 + n_1) \Delta n_2 - n_2 (\Delta n_1 + \Delta n_2)}{(n_2 + n_1)^2} = \frac{n_1 \Delta n_2 - n_2 \Delta n_1}{(n_2 + n_1)^2}$$

$$\Delta N_2 = \frac{N_1 \Delta n_2 - N_2 \Delta n_1}{n_2 + n_1};$$

$$\Delta n_2 = \frac{\nu \Delta t + t \Delta \nu}{M_2};$$

$$\Delta n_1 = \frac{\Delta p - \nu \Delta t - t \Delta \nu}{M_1}.$$

En introduisant les limites supérieures des erreurs fortuites (par défaut ou par excès), on a :

$$|\Delta N_2| \leq \frac{N_1 |\Delta n_2| + N_2 |\Delta n_1|}{n_2 + n_1},$$

$$|\Delta n_2| \leq \frac{\nu |\Delta t| + t |\Delta \nu|}{M_2},$$

$$|\Delta n_1| \leq \frac{|\Delta p| + \nu |\Delta t| + t |\Delta \nu|}{M_1}.$$

Le titre t de la solution chlorhydrique est le quotient d'une masse m d'acide benzoïque par un volume V de la dite solution

$$t = \frac{m}{V}$$

d'où

$$\Delta t = \frac{V \Delta m - m \Delta V}{V^2} = \frac{\Delta m}{V} - \frac{m \Delta V}{V^2} = \frac{\Delta m - t \Delta V}{V},$$

$$|\Delta t| \leq \frac{|\Delta m| + t |\Delta V|}{V}.$$

Les quantités m et p résultent de deux pesées ; nous prendrons :

$$\Delta m = \Delta p = 0,4 \text{ mg.}$$

c'est-à-dire que nous admettrons que les équilibres à la balance sont réalisés à 0,2 mg. La limite supérieure $|\Delta V|$ ou $|\Delta \nu|$ sur les lectures à la burette peut être fixée à 0,1 cm³ ; les volumes V ou ν qui figurent dans les formules résultent toujours de quatre lectures, soit deux lectures pour les titrages à blanc et deux autres pour les titrages en retour ; l'erreur possible sur chaque lecture est, au plus, d'un quart de division ou 0,025 cm³.

Ceci posé, les titres t sont voisins de 30, pour les acides étudiés, la solution chlorhydrique étant approximativement N/5 ; dans l'étalonnage, l'ordre de grandeur de V est 30 cm³, par suite :

$$|\Delta t| \leq \frac{0,4 + 30 \cdot 0,1}{30} \text{ soit } 0,11$$

Maintenant nous sommes en mesure de calculer $|\Delta n_1|$, $|\Delta n_2|$, $|\Delta N_2|$ dans chaque détermination. Nous allons chercher ces limites dans les deux cas extrêmes suivants: a) acide très peu soluble (acides *p*-toluiques, chlorobenzoïques, nitrobenzoïques, salicylique, anthranilique); b) acide très soluble (acide benzoïque et toluïques *o* et *m*).

a) *Acide très peu soluble.* — Alors ν est négligeable devant t et p ; on a :

$$|\Delta n_2| \leq \frac{t\nu}{M_2} \leq \frac{30 \times 0,11}{120} \text{ ou } 0,028.$$

$$|\Delta n_1| \leq \frac{|\Delta p| + t|\Delta \nu|}{M_1} \leq \frac{1 + 30 \times 0,11}{100} \text{ ou } 0,043$$

Le poids moléculaire M_2 de l'acide est toujours supérieur à 122 ($=C^6H^5CO^2H$); celui du solvant, M_1 , est supérieur à 92 ($=C^6H^5CH^3$). nous prenons 100 comme limite inférieure.

Nous aurons ensuite

$$|\Delta N_2| \leq \frac{1. |\Delta n_2| + 0. |\Delta n_1|}{n_2 + n_1} \text{ ou } \frac{|\Delta n_2|}{n_1};$$

si l'échantillon analysé pèse 8 g., on a :

$$n_1 = \frac{8000}{100} = 80,$$

donc :

$$|\Delta N_2| \leq \frac{0,028}{80} \text{ ou } 0,0003.$$

b) *Acide très soluble.* — n_1 et n_2 augmentent avec le volume ν ; effectuons complètement les calculs pour l'exemple donné précédemment (essai 363, p. 60).

$$|\Delta n_2| = \frac{30.0,10 + 30.0,1}{120} \text{ ou } 0,050$$

$$|\Delta n_1| = \frac{0,4 + 30.0,10 + 30.0,1}{100} \text{ ou } 0,064$$

$$|\Delta N_2| = \frac{0,9.0,050 + 0,12.0,064}{50} \text{ ou } 0,0011$$

Il faut bien remarquer que les valeurs ainsi calculées sont des limites supérieures, tous les termes qui entrent dans les formules ayant été majorés; dans la pratique, les écarts entre les résultats obtenus dans deux essais parallèles étaient moindres que ces erreurs maxima. Nous concluerons que *l'on peut accepter toute solubilité exprimée en fraction moléculaire dont les valeurs fournies par deux essais diffèrent de moins de 0,0003 à 0,0011 suivant son ordre de grandeur* (de $N_2=0$ à $N_2=0,12$). J'ajouterai que les tubes « chauds » donnent la plupart du temps des valeurs légèrement plus élevées

que les tubes « froids » ; c'est le cas de l'échantillon II de l'essai 363 ; en voici d'autres exemples :

Système	Température	Fraction moléculaire de l'acide	
		Tube « chaud »	Tube « froid ».
Acide <i>o</i> -toluïque + <i>p</i> -xylène	14°15	0,05242	0,05240
Acide <i>o</i> -chlorobenzoïque + <i>p</i> -chlorotoluène	12°45	0,00862	0,00848
Acide benzoïque + toluène	24°90	0'07621	0,07578
Acide salicylique + chlorobenzène	31°90	0,00838	0,00835

Cette constatation nous amène à rechercher l'influence des impuretés contenues dans un lot d'acide benzoïque substitué. Elles ont vraisemblablement un caractère acide ; il arrivera fréquemment qu'un acide donné A sera souillé de petites quantités de l'un de ses isomères A'. Or le tube « chaud » contient, au début d'une expérience, un mélange homogène constitué par le solvant et les acides A et A' ; par refroidissement, seul le premier cristallisera ; il est très vraisemblable que la présence de A' à faible concentration ne modifie pas l'équilibre de A avec sa solution saturée ; par suite on doit trouver dans celle-ci une masse de corps dissous supérieure à celle que l'on aurait avec l'acide A pur. Dans le tube « froid » où le corps de fond se trouvait en excès, l'impureté A' ne peut se dissoudre qu'au fur et à mesure de la disparition des cristaux de A, c'est-à-dire en proportion bien moindre que dans le tube « chaud » ; en outre, la saturation peut ne pas être rigoureusement atteinte en raison de la lenteur de la dissolution de A dans sa solution concentrée ; donc la concentration donnée par l'analyse doit être inférieure à celle réalisée dans le tube « chaud ». En conséquence, il est logique de *prendre comme valeur optima de la solubilité la moyenne des résultats analytiques obtenus sur les contenus des deux tubes*.

Pour clore cette discussion, j'ajouterai cette remarque essentielle pour l'appréciation de la méthode ; quoique l'analyse des solutions saturées se fasse par un procédé volumétrique l'exactitude des vases gradués ou jaugés n'intervient pas dans les résultats. En effet, le titre *t* de la liqueur étalon (ClH) représente simplement la masse d'un acide benzoïque dont l'acidité équivaut à l'unité de volume d'une burette graduée ; mais cette unité reste arbitraire ; les résultats numériques, fonctions du produit *vt*, seront exacts pourvu que les volumes *v* soient mesurés avec la même burette dans l'étalement de la solution chlorhydrique et dans une détermination de solubilité. Il suffit d'admettre que la burette est graduée en parties d'égal volume, à l'approximation du procédé de dosage ; cette vérification sera toujours facile et donnera rarement lieu à

des déconvenues. Pareillement la même pipette jaugée sert constamment à mesurer le volume V_0 de solution alcaline que l'on neutralise dans les titrages à blanc et dans les titrages en retour ; mais il n'est pas nécessaire de connaître la valeur exacte de V_0 .

Vitesse d'extraction par une liqueur alcaline de l'acide contenu dans une solution. — J'ai admis qu'un contact d'une heure était suffisant pour extraire complètement l'acide de sa solution organique. Pour le prouver j'ai prélevé trois échantillons d'une solution saturée, préparée dans une fiole conique de 100 cm³ et j'ai effectué les titrages après des temps croissants :

ESSAI N° 210.

Échantillon n°	Masse	Durées de contact	Titrages à blanc V_0	Titrages en retour V_1	Différen- ces φ^*	Quotients $\frac{\varphi}{p}$
	g.		cm ³	cm ³	cm ³	
1	11,9983	39 m.	31,20	1,10	30,15	2,51
2	8,2034	1 h.	31,30	10,70	20,55	2,51
3	7,8207	1 h. 56 m.	31,20	11,25	19,88	2,54
			31,05			

Dans la limite des erreurs d'expérience, l'acidité des trois échantillons représentée par le quotient $\frac{\varphi}{p}$, c'est-à-dire par le volume de solution chlorhydrique dont l'acidité équivaut à celle de 1 gramme de solution saturée a donc une valeur fixe.

Vitesse de dissolution d'un acide dans un solvant. — Il eût été intéressant de connaître la loi qui régit l'établissement de l'équilibre à partir du solvant pur et de l'acide cristallisé. J'ai constaté que la vitesse de dissolution d'un acide finement cristallisé est très rapide ; les résultats de l'expérience que je vais relater ont confirmé qu'une durée de contact de sept heures de la solution avec l'acide cristallisé suffisait pratiquement pour assurer la saturation.

ESSAI 410.

On a préparé six tubes à dissolution numérotés de 1 à 6 ; les tubes nos 1, 2, 3, 4, 5 sont des tubes « froids », le tube n° 6, un tube « chaud ». Toutefois dans la préparation des premiers, j'ai

* Pour le calcul des différences on utilise la moyenne des titrages à blanc V_0 avant et après chaque essai.

usé d'un artifice ayant pour but d'uniformiser la grandeur des cristaux de l'acide ; l'acide benzoïque et le toluène, en proportions convenables, étant introduits dans un tube, on le chauffe afin de rendre le mélange homogène, puis on le refroidit rapidement de manière à cristalliser l'excès d'acide benzoïque qui doit constituer la phase solide, à une température (environ 12°) inférieure à la température (25°) à laquelle on saturera les solutions. Dans plusieurs autres déterminations, l'acide a été cristallisé de cette manière dans le solvant avant l'expérience. L'accord entre les résultats analytiques donnés par le tube « chaud » et par le tube « froid » est naturellement meilleur encore qu'avec le mode opératoire ordinaire.

Les six tubes ont été placés dans un thermostat à 25° et leurs agitateurs, liés de telle façon que le brassage des six solutions soit simultané. Les échantillons ont été prélevés après deux heures dans le tube n° 1, après quatre heures dans le tube n° 2, etc... après dix heures dans les tubes n° 5 et n° 6.

A l'analyse, on a trouvé les concentrations moléculaires suivantes en acide benzoïque :

Numéro de la solution	Durée de contact	Fraction moléculaire $100N_2 = \gamma$.
1 (tube « froid »)	2 heures	7,583
2 —	4 —	7,625
3 —	6 —	7,628
4 —	8 —	7,640
5 —	10 —	(7,59)
6 (tube « chaud »)	10 —	(7,56)

On voit, d'après ces résultats, que l'équilibre est pratiquement atteint au bout de quatre heures ; la concentration semble augmenter lorsqu'on prolonge le contact, mais les accroissements sont bien au-dessous de la limite des erreurs d'analyse. D'autre part, les résultats fournis par les tubes n° 5 et n° 6 sont anormaux, la solubilité évaluée sur le tube chaud étant inférieure à celle donnée par le tube froid. C'est pourquoi l'essai a été répété avec le même temps de contact — dix heures — pour les deux derniers tubes ; on a trouvé, à $t=24^{\circ}90$:

sur le tube « froid » $N_2=0,07578$,

sur le tube « chaud » $N_2=0,07621$.

Pour ramener ces valeurs à la température $t=25^{\circ}$, on doit leur faire subir une correction facile à calculer. Nous verrons que la courbe de solubilité de l'acide benzoïque dans le toluène a pour équation :

$$\log N_2 = -1.363 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right)$$

T , température absolue à laquelle la concentration moléculaire de la solution saturée est N_2 ; T_f , température de fusion de l'acide ; on utilise les logarithmes vulgaires.

En différentiant les deux membres, il vient :

$$0,4343 \frac{dN_2}{N_2} = 1363 \frac{dT}{T^2}$$

$$\frac{dN_2}{N_2} = 3138 \frac{dT}{T^2}.$$

Pour $T=273+25=298^\circ$, $dT=0,1$, on a :

$$\frac{dN_2}{N_2} = 3138 \frac{0,1}{298^2} = 0,0035$$

$$dN_2 = 0,0035 N_2 = 0,0035 \cdot 0,076 = 0,00027$$

Les résultats corrigés sont :

pour le tube « froid » 0,07605, soit 7,61 %.

pour le tube « chaud » 0,07647, — 7,65 %

Ainsi les solutions de l'essai 410 étaient saturées après quatre heures de contact.

Influence de l'humidité. — L'appareillage servant à la détermination des solubilités ne protège pas la solution du contact de l'atmosphère ; on pourrait donc craindre une absorption de la vapeur d'eau par les solutions et, de ce chef, une variation de la solubilité. Il convenait de mesurer une solubilité dans des conditions telles que les solutions soient rigoureusement à l'abri de l'humidité et de comparer le résultat avec les résultats obtenus avec le dispositif ordinaire ; en même temps, on effectuait une détermination avec du toluène saturé d'eau. La solubilité de l'eau dans le toluène a été déterminée récemment par ROSENBAUM et WALTON ⁴² ; ils ont obtenu

à 10° 0,0335 %
à 50° 0,0953 %,.

par interpolation, on trouve à 25° 0,049 %.

J'ai desséché du toluène pur sur P_2O_5 pendant huit jours. Le liquide a été décanté et filtré sur un tampon d'ouate desséchée à l'étuve, puis je l'ai distillé dans un appareil ne s'ouvrant dans l'atmosphère que par un tube à Cl^2Ca ; comme le toluène rectifié à la colonne de ROBERT, ce liquide passe en totalité à une température rigoureusement constante (à $0^\circ,05$ près).

ESSAI 428.

Des quantités convenables d'acide benzoïque ont été recouvertes de 15 cm^3 de ce toluène dans deux tubes à dissolution desséchés à l'étuve, puis les tubes ont été immédiatement scellés au chalumeau. Un autre échantillon de toluène a été agité longuement avec de l'eau, puis décanté après repos ; avec ce toluène humide on a préparé deux tubes à dissolution à la manière ordinaire. Les quatre tubes ont été plongés pendant huit heures dans un thermostat à 25° ; les tubes scellés étaient agités dans un mouvement de va-et-vient suivant leur axe. Au moment du prélèvement des échantillons, les tubes scellés ont été ouverts en faisant un trait à la lime vers leur extrémité supérieure et en touchant le verre

avec une fine baguette de verre rouge à la flamme. L'analyse a donné les concentrations moléculaires suivantes :

	Toluène sec	Toluène humide
Tube « froid »	γ % = 7,573	7,612
Tube « chaud »	7,608	7,650

L'écart maximum entre ces résultats est de 0,077 ; entre les concentrations des deux solutions saturées à chaud, il est seulement 0,042. Dans la limite de précision de la méthode, l'humidité paraît sans influence et les résultats fournis par les essais courants sont acceptables. Néanmoins il est visible que l'acide benzoïque est très légèrement plus soluble dans le toluène saturé d'eau que dans le même solvant anhydre.

Concordance des solubilités données par la méthode directe. — Il est intéressant de rapprocher les différentes valeurs de la concentration moléculaire de l'acide benzoïque dans sa solution toluénique saturée à 25° ; nous avons ainsi les deux séries de résultats fournis par les tubes « froids » et par les tubes « chauds ».

Tubes « froids » :

$100N_2 = \gamma : 7,573-7,583-7,605-7,612-7,625-7,628-7,640-7,691 ;$

Tubes « chauds » :

$100N_2 = \gamma : 7,555-7,608-7,647-7,650.$

Le nombre moyen de la première série est 7,619 ; celui de la seconde série, 7,628. L'accord est donc excellent.

J'attachais une grande importance à la fixation de cette donnée qui, dès mes premiers essais, paraissait en désaccord avec celle de SEIDELL : $\gamma = 8,28$ (*loc. cit.*, p. 136), valeur à laquelle se réfèrent encore certains auteurs ; d'autre part, elle est nettement plus élevée que celle obtenue par CHIPMAN³⁹ par une autre méthode.

Résumé. — J'ai mis au point une méthode de détermination des solubilités consistant à préparer deux solutions saturées à une température connue : l'une, à partir du solvant pur et du corps dissous, l'autre, à partir d'une solution saturée à une température plus élevée et qui doit, par suite, être sursaturée dans les conditions de l'essai. Dans les deux solutions obtenues, on dose le corps dissous par un procédé convenable : la teneur en acide benzoïque substitué est déterminée par titrage alcalimétrique avec une bonne précision en employant comme liqueur titrée une solution d'acide chlorhydrique étalonnée par rapport à l'acide organique étudié.

Cette méthode directe offre les avantages suivants :

1° Le résultat caractérise d'une manière certaine l'équilibre entre la solution saturée et le corps de fond ; 2° la concordance des nombres fournis par les deux solutions constitue un critérium de pureté du corps dissous ; 3° les quantités de matières utilisées dans chaque essai sont minimales et il est possible de les récupérer presque intégralement après une série de déterminations.

L'extension de la méthode analytique à des fonctions autres que la fonction acide donnera l'occasion d'instituer ou d'améliorer les procédés de dosage applicables à leurs groupements fonctionnels.

CHAPITRE VI

RÉSULTATS DES MESURES DE SOLUBILITÉ

Les valeurs numériques des solubilités seront présentées par acide ou par groupe d'acides isomères, ce qui permettra de classer immédiatement les solvants d'après l'ordre des solubilités pour un acide donné. Ensuite nous pourrons examiner si cette classification des solvants se modifie avec la constitution du corps dissous.

A chaque température t° centigrades, on indiquera la solubilité c pour 100 grammes de solvant, et la fraction moléculaire γ rapportée à 100 molécules-gramme du mélange.

I. ACIDE BENZOÏQUE.

1. Toluène.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
0	3,92	2,87
13,0	6,67	4,79
25,0	10,94	7,62
31,9	14,19	9,67

La solubilité de l'acide benzoïque dans le toluène a été déterminée par SEIDELL⁴¹, puis par MORTIMER⁴³ et par CHIPMAN³⁹. Le résultat de SEIDELL se rapporte à la température de 25°C ; de la solubilité trouvée, 10,69 grammes dans 100 grammes de solution saturée, on déduit : $\gamma=8,28$, nombre sensiblement plus élevé que le mien. Dans le diagramme ci-après (*fig. 4*), le point correspondant est bien au-dessus de la courbe qui passe par les quatre points définis ci-dessus. Les résultats de MORTIMER sont situés de part et d'autre de ma courbe ; on remarque que la solubilité à 0° est sensiblement plus grande que la valeur fournie par mes expériences ; de même le point correspondant à $t=40^{\circ}$ C est au-dessus de la courbe ; par contre à 20°, MORTIMER trouve une solubilité inférieure à l'ordonnée de la courbe.

Les valeurs de CHIPMAN se placent très sensiblement sur ma courbe excepté le point $t=0^{\circ}$ qui en est encore plus écarté que celui donné par MORTIMER ; on aurait $\gamma=3,39$ au lieu de 2,87. CHIPMAN, comme la plupart des chimistes s'intéressant aux solubilités, applique la méthode synthétique ; toutefois il a eu recours à la méthode analytique pour $t=0^{\circ}$ et aussi pour $t=12, 21, 25^{\circ}$ dans l'étude du système : acide benzoïque + benzène. Le mode opé-

ratoire de CHIPMAN se différencie de la technique adoptée dans ce travail : 1° par l'élimination du solvant que l'on évapore dans un courant d'air, la prise d'essai de la solution saturée étant en pré-

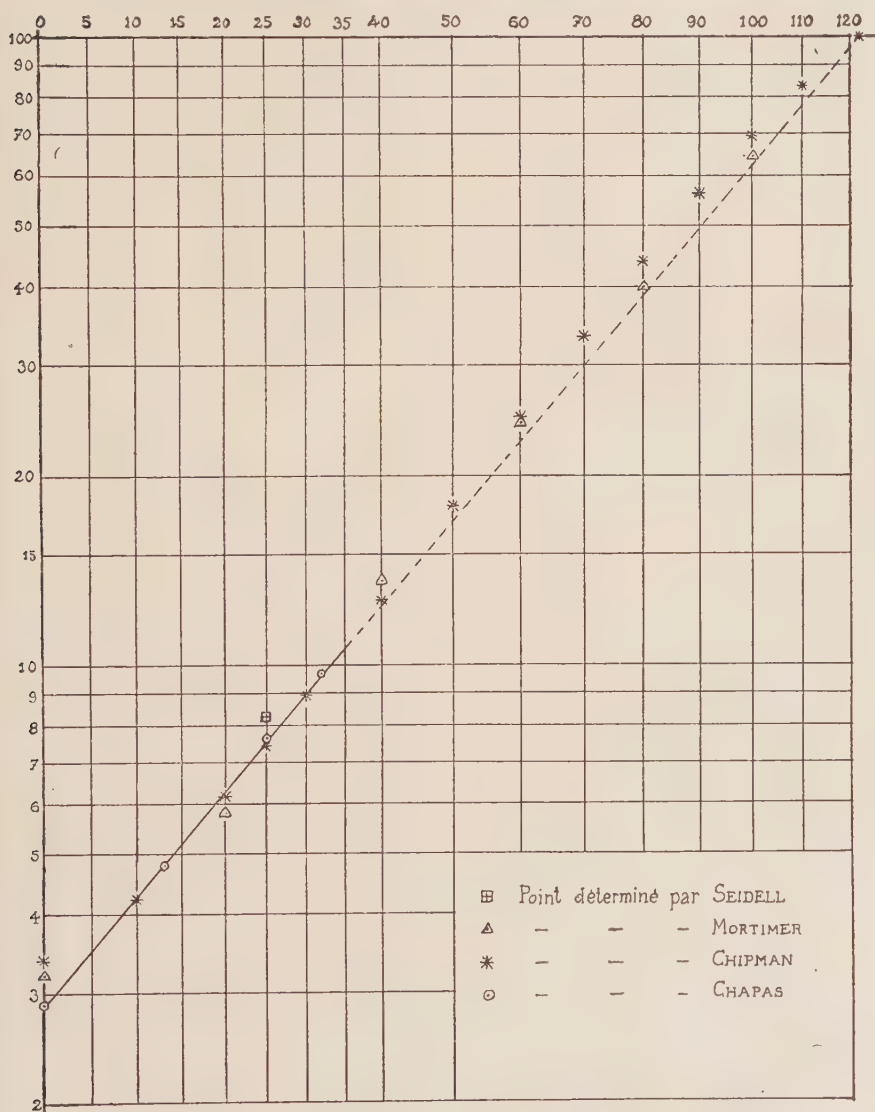


FIG. 4. — Acide benzoïque + Toluène.

sence d'un volume connu de lessive de soude ; 2° par l'emploi d'une solution acétique titrée pour le titrage en retour. Il est difficile d'apercevoir un avantage quelconque en faveur de l'acide chlorhydrique ou de l'acide acétique ; quant à l'évaporation du solvant, on doit la regarder comme une opération inutile, l'expérience mon-

trant que le titrage en retour s'effectue très correctement en présence de la phase organique. Je ne craindrai pas d'ajouter que la durée d'une expérience avec mon mode opératoire pourrait être abrégée de tout le temps de contact entre la solution saturée et la lessive de soude en employant un appareil qui permettrait d'agiter les fioles coniques dans lesquelles se font les titrages. En somme, l'écart entre les solubilités trouvées à 0° ne paraît pas trouver son explication dans le dosage de l'acide dissous. Lorsque je constatai cet écart je me souvins que mes tout premiers essais effectués dans la glace fondante avaient fourni des résultats peu concordants et nettement plus élevés que celui que l'on trouve au tableau 1 :

Essai 217 ...	{ tube chaud, $c=4,44$ — froid, 4,31	} au lieu de 3,92
Essai 221 ...	{ tube chaud, 4,65 — froid, 4,72	

(CHIPMAN donne $c=4,44$.)

J'attribuai alors ce défaut de concordance à la manière défectueuse suivant laquelle se faisaient les prises en vue de l'analyse ; à l'essai 217, les tubes à dissolution étaient retirés du bain d'eau glacée et la solution surmontant l'excès d'acide benzoïque versée sur un filtre ; à l'essai 221, on employait un siphon par lequel la solution saturée venait s'écouler sur le filtre. À cette époque, je résolus d'employer une pipette munie d'un tampon d'ouate comme appareil filtrant, dispositif déjà préconisé par ETARD ⁴⁴. Or CHIPMAN indique, sans autre détail, qu'il a siphonné la solution claire ; ne faut-il pas voir dans cette manœuvre la cause de l'erreur par excès que présente son résultat ? À l'essai n° 217, il n'est pas douteux que la solution se réchauffe lorsqu'on retire le tube du bain et qu'elle dissout une nouvelle quantité d'acide benzoïque ; à l'essai 221, la partie inférieure du siphon dont la température n'est pas absolument celle de la glace fondante vient troubler l'équilibre du système et produit aussi la dissolution d'une quantité supplémentaire d'acide benzoïque.

En excluant le point $t=0^\circ$, la comparaison établie sur le diagramme de la figure 4 entre les résultats fournis par la méthode directe et ceux fournis par la méthode synthétique appliquée par CHIPMAN, fait ressortir un accord très satisfaisant entre les deux méthodes.

Le diagramme montre que les quatre points figuratifs sont situés très sensiblement sur une droite passant par le point-limite du système. Ainsi dans l'intervalle de température que j'ai exploré *le logarithme de la fraction moléculaire est une fonction linéaire de l'inverse de la température absolue* ⁴⁵.

Cherchons une formule d'interpolation conforme à ces conclusions ; nous poserons :

$$\log N_2 = a \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) *$$

avec

$$N_2 = \frac{\gamma}{100}$$

* Logarithme décimal.

En prenant pour point de fusion de l'acide benzoïque dans l'échelle thermodynamique :

$$T_f = 273,1 + 121,9 = 395,0,$$

le calcul donne :

$$\begin{array}{cccc} t = & 0 & 13,0 & 25,0 & 31,9 \\ a = & -1365 & -1369 & -1359 & -1358 \\ \text{Moyenne : } a = & -1363. & & & \end{array}$$

L'écart à la loi linéaire énoncée, donné par la différence des valeurs extrêmes de a , est 11, soit 0,8 % ; il est inférieur à la limite des erreurs de la méthode. On a donc :

$$\log N_2 = -1363 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{395} \right)$$

ou
$$\log N_2 = -\frac{1363}{T} + 3,451 \quad (1)$$

2. 3. 4. Xylènes.

$t^{\circ}\text{C}$	2 : o—Xylène		3 : m—Xylène		4 : p—Xylène	
	c	γ	c	γ	c	γ
0	3,81	3,20	3,61	3,04		
14,4					6,19	5,10
18,9	7,97	6,48	7,55	6,15		
31,8					12,17	9,56
32,0	13,25	10,33	12,59	9,86		

SEIDELL (*loc. cit.*) trouve à 25°C une solubilité de 9,71 grammes d'acide benzoïque dans 100 grammes de solution saturée ; on en déduit la fraction moléculaire correspondante $\gamma = 8,46$; le point figuratif se trouve légèrement au-dessus de la courbe (*fig. 5*) que j'ai construite pour l'o-xylène, et il est nettement au-dessus de celle relative au m-xylène. SEIDELL ne semble pas avoir utilisé l'un des trois isomères, mais bien leur mélange qu'il désigne sous le nom de *xylène* sans autre spécification. Or l'isomère méta est en quantité prépondérante dans le xylène provenant des goudrons de houille ; comme pour le toluène, le résultat de SEIDELL est donc erroné et présente une erreur par excès.

Les deux points trouvés avec le p-xylène se placent sur la courbe du toluène ; il est très frappant de constater que ces deux corps assez différents par leurs propriétés physiques présentent des pouvoirs dissolvants identiques. La loi de solubilité de l'acide benzoïque dans le p-xylène est, par suite, linéaire comme dans le toluène et on peut la représenter par la même formule d'interpolation.

Les courbes de solubilité dans l'*o*-xylène et dans le *m*-xylène sont légèrement convexes du côté des γ croissants; pour le *m*-xylène, l'écart à la loi linéaire figurée pour le diagramme relatif

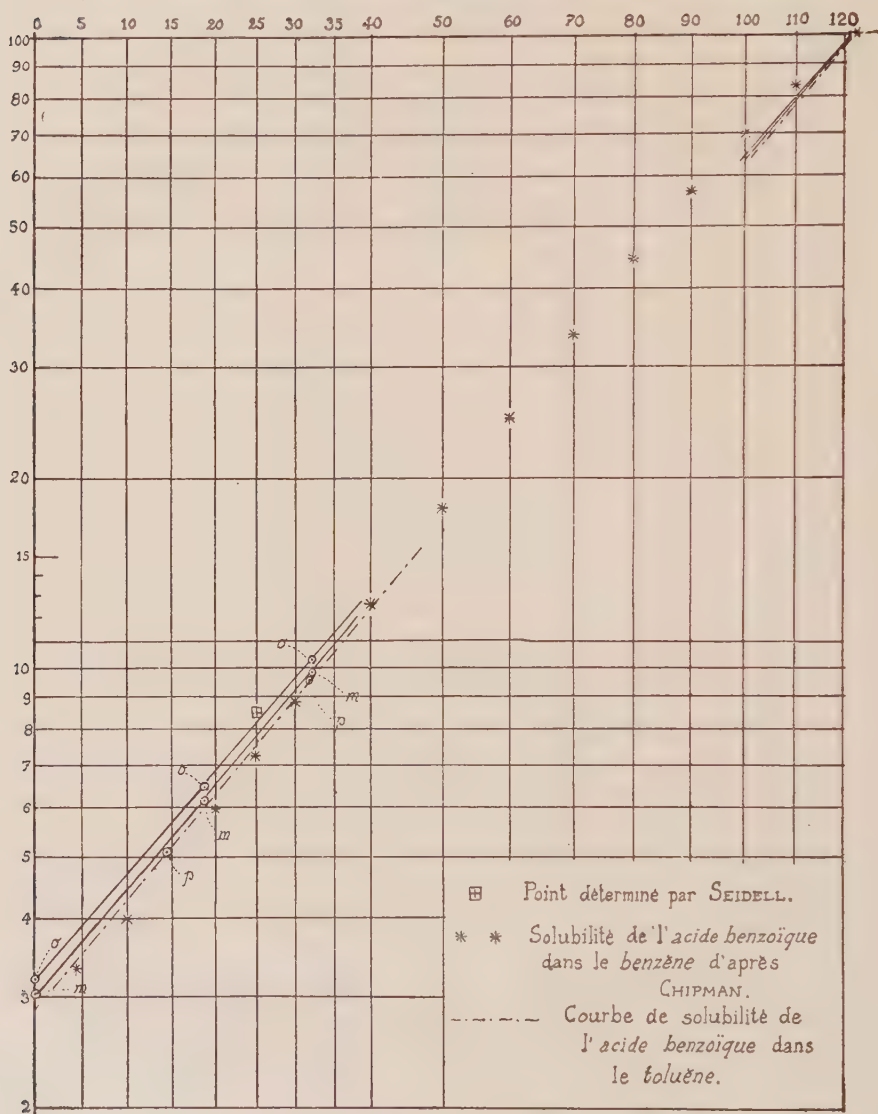


FIG. 5. — Acide benzoïque et xylènes.

au toluène est faible; la courbe de l'*o*-xylène est beaucoup plus distante des deux premières. Comparons les solubilités à 18°9 :

dans le toluène, le diagramme donne $\gamma_t = 6,03$;
 dans le *m*-xylène, on a trouvé $\gamma_m = 6,15$; différence avec $\gamma_t + 0,12$;
 dans l'*o*-xylène — $\gamma_o = 6,40$; — $\gamma_t + 0,45$.

Les deux courbes paraissent rejoindre la droite du toluène, celle du *m*-xylène un peu au delà de l'intervalle de température étudié, celle de l'*o*-xylène, à une température plus élevée.

En conséquence, l'introduction du groupe CH_3 dans le noyau du carbure ne modifie pas considérablement la solubilité de l'acide benzoïque; son influence est nulle dans le *p*-xylène; il augmente faiblement le pouvoir dissolvant du *m*-xylène et plus fortement celui de l'*o*-xylène.

CHIPMAN³⁹ a déterminé la solubilité de l'acide benzoïque dans le benzène; nous pouvons accepter ses résultats dans leur ensemble puisque, dans le cas du toluène, ils concordent bien avec les miens. si l'on écarte le point correspondant à 0°. Exprimée en fraction moléculaire γ , la solubilité dans le benzène est inférieure à la solubilité dans le toluène; exemple:

	dans C_6H_6	dans C_7H_8
$t=10^\circ\text{C}$	$\gamma_b=3,99$	$\gamma_t=4,23$
20°	5,94	6,18
30°	8,79	8,91
.		

A 50°C, les deux courbes viennent en coïncidence, aux erreurs d'expérience près. A 18°9, on aurait:

$$\gamma_b=5,75;$$

différence avec $\gamma_t=6,03$ (dans le toluène):

$$-0,28.$$

Ces chiffres confirment l'influence favorable du groupe méthyle sur le pouvoir dissolvant.

5. Chlorobenzène.

$t^\circ\text{C}$	c	γ
0	3,84	3,42
14,2	6,72	5,83
31,8	13,57	11,12

Le chlorobenzène n'a pas été souvent utilisé comme solvant; en dehors de toute considération théorique, on peut le regretter: ce liquide présente, en effet, un point d'ébullition supérieur à celui du toluène, il est donc moins volatil et, en admettant que ses propriétés dissolvantes soient comparables à celles des corps de constitution voisine, il permettrait de dissoudre ou d'extraire des masses de matière plus grandes qu'avec les carbures. Je montrerai que les carbures benzéniques chlorés ressemblent beaucoup aux carbures eux-mêmes au point de vue des solubilités; par suite, on peut les ranger dans le même groupe dans la pratique chimique; dans ces conditions, le benzène, le toluène, le chlorobenzène, les xylènes, les chlorotoluènes constituent un ensemble de solvants dont les points d'ébullition s'échelonnent de 80 à 160°. Au regard

de la physicochimie, les résultats des mesures de solubilité dans les carbures chlorés sur le noyau benzénique nous conduisent à des conclusions très remarquables.

Le tableau 5 contient les solubilités de l'acide benzoïque dans le chlorobenzène à trois températures. Sur le diagramme en $\frac{1}{T}$ et $\log \gamma$, les points correspondants se placent au-dessus des courbes relatives aux carbures déjà étudiés ; dans l'échelle logarithmique, les écarts, qui représentent les rapports des solubilités dans deux solvants, sont bien plus grands que les écarts entre les solubilités dans les carbures. Ainsi le chlorobenzène se montre bien meilleur solvant que le toluène ; on peut en déduire que l'atome de chlore remplaçant un groupe méthyle accroît notablement les propriétés dissolvantes pour l'acide benzoïque. En comparant les solubilités dans l'*o*-xylène et le chlorobenzène, on constate que γ passe de 10,3 à 11,1, l'accroissement est donc 0,8, il est donc nettement supérieur aux différences de solubilité dues à l'isomérisie.

En second lieu, les points figuratifs que j'ai déterminés se trouvent encore sur une courbe assez voisine d'une droite passant par le point

$$x = \frac{1}{273,1 + 121,9}, y = 0,000$$

dont l'abscisse marque le point de fusion de l'acide benzoïque. En raison de l'importance du solvant regardé comme chef de file de la série des carbures chlorés, il est utile de donner une représentation algébrique de la courbe de solubilité.

Au moyen des trois couples de valeurs (T , $\gamma=100N_2$) inscrites au tableau 5, je me suis proposé d'abord de déterminer les coefficients a et b d'une formule à deux termes :

$$\log N_2 = a \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) + b \log \frac{T}{T_f} ;$$

mais le calcul de b manque de précision, les trois chiffres acceptables de la fraction moléculaire étant insuffisants. Par contre, si l'on effectue, comme dans le cas du toluène, le quotient :

$$\log N_2 : \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_f} \right) ,$$

on obtient :

$$\begin{array}{rcccc} T=273,1 & +0 & +14,2 & +31,8 \\ a= & -1297 & -1300 & -1275 ; \\ \text{moyenne : } a= & -1291. & & \end{array}$$

L'accord est moins bon que dans le cas du toluène ; pourtant les quotients a diffèrent de leur moyenne d'au plus 16 unités ce qui correspond à une erreur relative de 1,2 %, à peine supérieure à l'erreur maxima des mesures. En supposant que la variation de la solubilité exprimée par $y=\log N_2$ en fonction de $x=\frac{1}{T}$ ne soit pas linéaire, la méthode expérimentale ne permet pas de donner une

idée approchée de la courbure. En conséquence je propose d'adopter la formule :

$$\log N_2 = -1291 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{395} \right)$$

ou
$$\log N_2 = -\frac{1291}{T} + 3,2684 \quad (2)$$

comme loi de solubilité de l'acide benzoïque dans le chlorobenzène.

6, 7, 8. *Chlorotoluènes.*

<i>t</i> °C	6 : o—Chlorotoluène		7 : m—Chlorotoluène		8 : p—Chlorotoluène	
	<i>c</i>	γ	<i>c</i>	γ	<i>c</i>	γ
0	3,45	3,45	3,36	3,36		
12,5					5,51	5,41
14,5	6,03	5,89				
18,7			6,87	6,64		
31,8			11,54	10,69		
31,9	11,98	11,05				
32,0					11,82	10,92

En reportant ces solubilités sur le diagramme usuel (*fig. 6*), on constate immédiatement que l'*o*-chlorotoluène et le *p*-chlorotoluène ont des pouvoirs dissolvants très voisins ; de plus, ils ne se différencient pratiquement pas du pouvoir dissolvant du chlorobenzène. On peut le vérifier en appliquant la formule obtenue pour ce solvant au calcul des solubilités dans les chlorotoluènes *o* et *p* aux températures indiquées dans le tableau ci-dessus ; on trouve :

o-Chlorotoluène.

<i>T</i>	γ calculé	γ mesuré	Différences
273,1	3,48	3,45	+0,03
273,1+14,5	6,02	5,89	+0,13
273,1+31,9	10,86	11,05	—0,19

p-Chlorotoluène.

<i>T</i>	γ calculé	γ mesuré	Différences
273,1+12,5	5,60	5,41	+0,19
273,1+32,0	10,89	10,92	—0,03

Les différences entre les fractions moléculaires calculées et observées n'ont pas un signe constant ; elles dépassent parfois la limite des erreurs expérimentales ; mais la formule utilisée pour

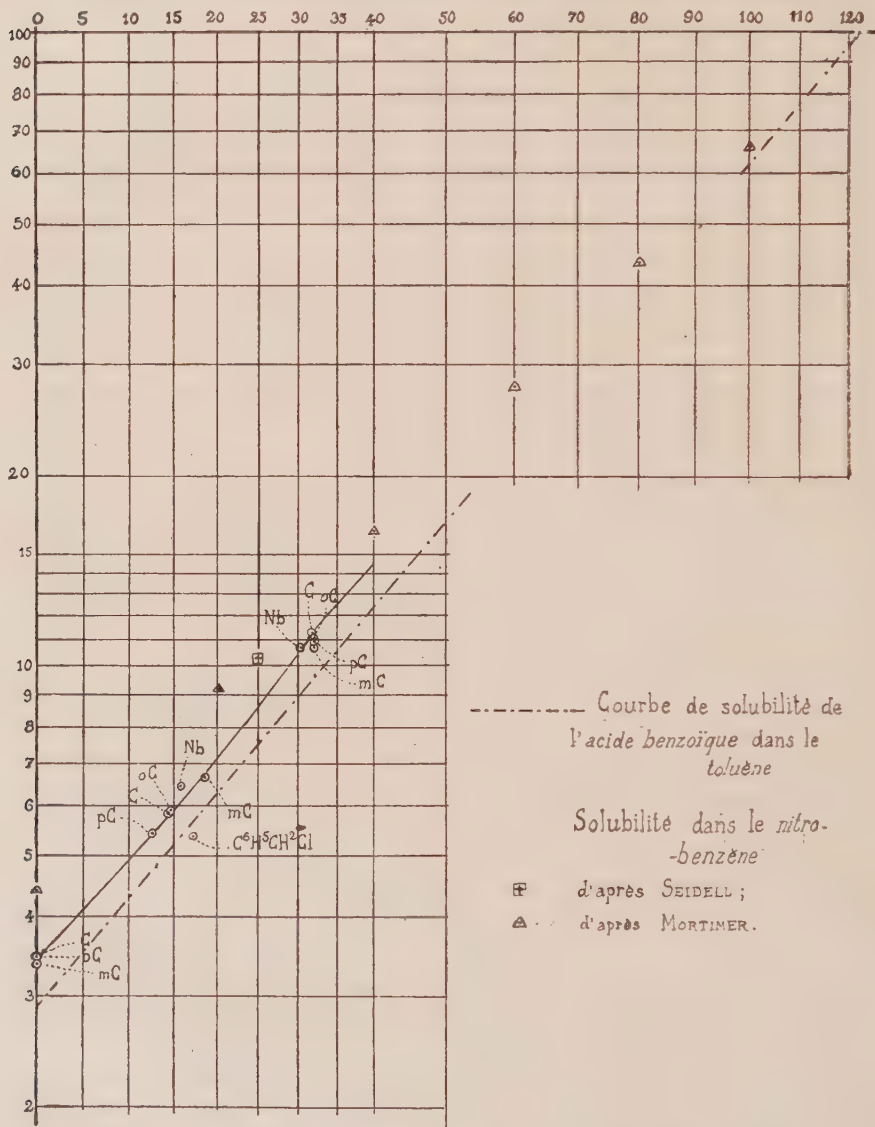


FIG. 6 — Acide benzoïque et carbures chlorés ; acide benzoïque et nitrobenzène.

le calcul de γ est elle-même approchée, puisqu'il n'est pas possible de lui faire exprimer la courbure faible, mais réelle de la loi de variation de la solubilité en fonction de la température, ce qui exigerait, de la part de la méthode analytique, une précision supérieure à celle des déterminations physico-chimiques. A l'approxi-

mation des mesures, il faut donc conclure que l'acide benzoïque possède la même solubilité dans le chlorobenzène, l'o-chlorotoluène et le p-chlorotoluène ⁴⁶. On ne peut s'empêcher d'en tirer un nouvel argument en faveur de l'expression numérique de la solubilité en fraction moléculaire qui fait apparaître cette égalité, à moins d'admettre que la relation trouvée est un simple effet du hasard !

Le m-chlorotoluène se différencie nettement de ses deux isomères : son pouvoir dissolvant est sensiblement plus petit que ceux des trois autres dérivés chlorés ; la solubilité de l'acide benzoïque y surpasse légèrement sa solubilité dans l'o-xylène. Nous dirons que le m-chlorotoluène est un meilleur solvant que les hydrocarbures benzéniques, mais l'influence de l'atome de chlore dans ce composé n'est guère plus considérable que celle des groupes CH_3 dans la série des termes homologues ; elle est pourtant plus sensible que l'influence de l'isomérisie dans les trois xylènes.

* 9. *Chlorure de benzyle*. — Les difficultés rencontrées dans la purification de ce corps ne m'ont pas permis d'étudier ses solutions saturées en l'un quelconque des dix acides organiques décrits au chapitre IV. Toutefois, j'ai déterminé la solubilité de l'acide benzoïque dans le chlorure de benzyle à la température ordinaire. Le résultat obtenu n'a qu'une valeur indicative ; mais il permet de classer le chlorure de benzyle d'après ses propriétés dissolvantes en le rapprochant des chlorotoluènes isomères portant l'atome de chlore sur le noyau benzénique au lieu de l'avoir sur le chaînon méthanique.

Le chlorure de benzyle employé provenait de la société des Usines chimiques Rhône-Poulenc, à Paris. J'ai cherché à le débarrasser des traces d'acide chlorhydrique qu'il renfermait et qui peuvent provenir de l'action saponifiante de l'humidité atmosphérique ; pour cela, le liquide a été abandonné pendant quatre jours dans un dessiccateur vidé d'air en présence de chaux vive.

Modifications à la méthode analytique. — On pouvait prévoir que la lessive alcaline servant à extraire de sa solution l'acide benzoïque décomposerait partiellement le chlorure de benzyle, ce qui causerait une erreur par excès sur la solubilité. L'expérience a confirmé cette hypothèse. Dans deux fioles coniques bouchées à l'émeri, et préalablement tarées, on introduit cinq à six grammes de chlorure de benzyle que l'on pèse exactement ; on ajoute aux deux échantillons 25 cm³ d'eau de baryte N/5. On titre les deux liquides en présence de phtaléine du phénol au moyen d'une solution chlorhydrique N/5 ; le titrage s'effectue moins d'une demi-heure après la mise en contact dans la première fiole conique, tandis que la seconde est abandonnée pendant trois heures en prenant la précaution d'agiter son contenu de quart d'heure en quart d'heure.

Essai à blanc : 25 cm³ d'eau de baryte sont neutralisés par 31,60 cm³ ClH.

Fiole I (titrage après demi-heure) :

$\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}_2\text{Cl}$, 5,962 g., ClH en retour, 31,29 cm³.

Fiole II (titrage après trois heures, agitation périodique) :

$\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}_2\text{Cl}$, 5,215 g. ; ClH en retour, 31,08 cm³.

D'après ce dernier résultat, on voit que, pour une durée de contact de trois heures, un volume d'eau de baryte équivalant à 0,52 cm³ de solution chlorhydrique est neutralisé par le chlorure de benzyle; le titre de la solution chlorhydrique exprimé en acide benzoïque était 24 mg/cm³ environ; par suite, un gramme de solvant correspond à une masse d'acide benzoïque de :

$$\frac{24 \times 0,52}{5,2} = 2,4 \text{ mg.}$$

Telle est l'erreur par excès qui peut entacher une solubilité dans le chlorure de benzyle déterminée par la méthode directe; on voit qu'elle est relativement faible et on l'éliminera à peu près complètement en effectuant les titrages à blanc en présence du solvant en quantité sensiblement égale à la masse des prises d'essai.

ESSAI 438.

La méthode ainsi modifiée a été appliquée à la mesure de la solubilité de l'acide benzoïque dans le chlorure de benzyle à 17°4. On trouve :

Tube « chaud ».....	c=5,49,	γ=5,39;
Tube « froid ».....	5,50,	5,39;
Moyenne.....	c=5,50,	γ=5,39.

L'accord des résultats est très satisfaisant.

Dans le toluène, la solubilité à la même température calculée au moyen de la formule (1) serait :

$$\gamma_t = 5,76,$$

tandis que dans les chlorotoluènes *o* ou *p*, elle serait :

$$\gamma_c = 6,67.$$

Ainsi l'atome de chlore substitué dans le chaînon aliphatique du toluène n'augmente pas le pouvoir dissolvant comme nous l'avons constaté pour la substitution faite dans le noyau donnant les chlorotoluènes; il faut dire, au contraire, que le chlorure de benzyle est un moins bon solvant que le toluène, la solubilité trouvée γ étant incontestablement inférieure à γ_t.

10. Nitrobenzène.

t°C	c	γ
15°8	6,84	6,45
30,1	11,81	10,64

La solubilité de l'acide benzoïque dans le nitrobenzène a été déterminée par A. SEIDEL (*loc. cit.*) à la température de 25°C, puis par MORTIMER⁴³ à plusieurs températures de 0° à 100°. Le graphique (*fig. 6*) montre que les nombres de MORTIMER sont supérieurs aux solubilités indiquées sur le tableau ci-dessus; il en est

de même du résultat de SEIDELL, assignant à l'acide benzoïque une solubilité de 10,05 grammes dans 100 g. de solution saturée, correspondant à une fraction moléculaire de 10,14 %. A propos du toluène et des xylènes, j'ai signalé des écarts de même sens entre les résultats de SEIDELL et ceux qui proviennent de mes essais ; dans le toluène, les solubilités de l'acide benzoïque trouvées par CHIPMAN coïncident très sensiblement avec les miennes ; les résultats de MORTIMER, au contraire, présentent des écarts notables et plutôt irréguliers. Il est donc très probable que les solubilités indiquées par SEIDELL à la température de 25°C sont toutes erronées par excès, tandis que celles de MORTIMER, quoique plus approchées, manquent de précision jusqu'aux températures moyennement élevées.

Les deux points figuratifs définis par les nombres du tableau 10 déterminent une droite passant très près du point $x = \frac{1}{273,1 + 121,9}$, $y = 0,000$. Cette droite, d'équation

$$\log N_2 = -\frac{1275}{T} + 3,2278 \quad (3)$$

représente donc très approximativement la loi de variation de la solubilité de l'acide benzoïque dans le nitrobenzène dans l'intervalle de température étudiée ; elle est située un peu au-dessus de la courbe de solubilité dans le chlorobenzène, qu'elle rencontre vers 30°C ; l'écartement des deux courbes est donc assez faible ; à 15°C, la solubilité dans le chlorobenzène serait $\gamma = 6,22$ alors que, dans le nitrobenzène, l'expérience donne $\gamma = 6,45$ à la même température.

Classification des solvants d'après les solubilités de l'acide benzoïque. — A la suite de cette discussion des résultats expérimentaux, on peut dresser la liste suivante des solvants examinés, en les rangeant dans l'ordre des pouvoirs dissolvants croissants ; deux ou plusieurs solvants sont inscrits sur la même ligne lorsque l'acide benzoïque y est à peu près également soluble.

Benzène, Chlorure de benzyle ;
Toluène, *p*-Xylène ;
m-Xylène ;
o-Xylène ;
m-Chlorotoluène ;
Chlorobenzène, *o*-Chlorotoluène, *p*-Chlorotoluène ;
Nitrobenzène.

Cette liste met en évidence : 1° l'influence appréciable de l'homologie dans les carbures ; 2° l'influence très nette des substituants Cl, NO² introduits dans le noyau sur le pouvoir dissolvant, NO² étant un peu plus actif que Cl ; 3° l'action irrégulière du groupe CH³ dont l'introduction peut être sans effet (*p*-xylène, chlorotoluènes *o* et *p*) ou bien favorable au pouvoir dissolvant (xylènes *m* et *o*), ou encore défavorable (*m*-chlorotoluène).

Ayant établi cette classification, on doit ajouter que l'effet de l'isomérisie est variable suivant la nature des substituants, les trois isomères *o*, *m*, *p* se rangeant d'une manière différente dans le groupe des xylènes et dans celui des chlorotoluènes.

II. ACIDES TOLUIQUES.

Pour la clarté de l'exposé, il est avantageux de séparer immédiatement l'acide *p*-toluique de ses deux isomères, les solubilités de ceux-ci étant assez rapprochées tandis que celles de l'acide para sont bien inférieures aux premières. Je mentionnerai d'abord les résultats obtenus avec les isomères ortho et méta.

14. Acide <i>o</i> -Toluique + Toluène.			20. Acide <i>m</i> -Toluique + Toluène.		
$t^{\circ}\text{C}$	c	γ	$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
0	3,73	2,46	0	4,52	2,97
12,7	7,25	4,68	12,7	8,08	5,18
31,6	17,71	10,70	31,6	18,75	11,26

Chacune des courbes (fig. 7 et 8)* déterminées par ces trois points présente une légère convexité et elle se dirige vers le point situé sur l'horizontale $\gamma=100$ et dont l'abscisse correspond au point de fusion de l'acide.

La comparaison des deux courbes avec celle de l'acide benzoïque conduit à cette remarque que l'ordre des solubilités des trois acides se modifie plusieurs fois ; à 0° , on a :

ac. *o*-toluique < ac. benzoïque < ac. *m*-toluique ;

vers 14° , la courbe de l'acide *o*-toluique rencontre celle de l'acide benzoïque et l'ordre devient :

ac. benzoïque < ac. *o*-toluique < ac. *m*-toluique ;

enfin vers 40° , la courbe de l'acide *o*-toluique passe au-dessus de celle de l'acide *m*-toluique, l'ordre serait alors :

ac. benzoïque < ac. *m*-toluique < ac. *o*-toluique,

Naturellement je n'affirme cette dernière suite que sous réserve d'une vérification expérimentale, puisque les déterminations de solubilité n'ont pas été poursuivies au-dessus de 32° .

Nous rencontrons ici une exception à la règle de CARNELLEY et THOMSON : à $t < 40^{\circ}$, l'ordre de solubilités des acides *o*-toluique et *m*-toluique est l'inverse de l'ordre des fusibilités. A $t > 40^{\circ}$, la règle de CARNELLEY et THOMSON retrouve sa validité, du fait que la solubilité de l'isomère *o* croît plus vite que celle de l'isomère *m*, de telle façon que les deux courbes viennent aboutir aux points de fusion des acides pour $\gamma=100$.

En outre, on notera que la pente de la courbe de solubilité de l'acide *m*-toluique diffère peu de celle de l'acide benzoïque en indiquant pourtant une variation de la solubilité légèrement plus rapide.

* Dans tous les diagrammes qui vont suivre (fig. 7 à 15), les points figuratifs des systèmes formés par un même acide avec les différents solvants sont rassemblés sur le même graphique. Les solvants sont désignés par les abréviations suivantes : T=toluène, oX=c-xylène, mX=m-xylène, pX=p-xylène, C=chlorobenzène, oC=o-chlorotoluène, mC=m-chlorotoluène, pC=p-chlorotoluène, Nb=nitrobenzène.

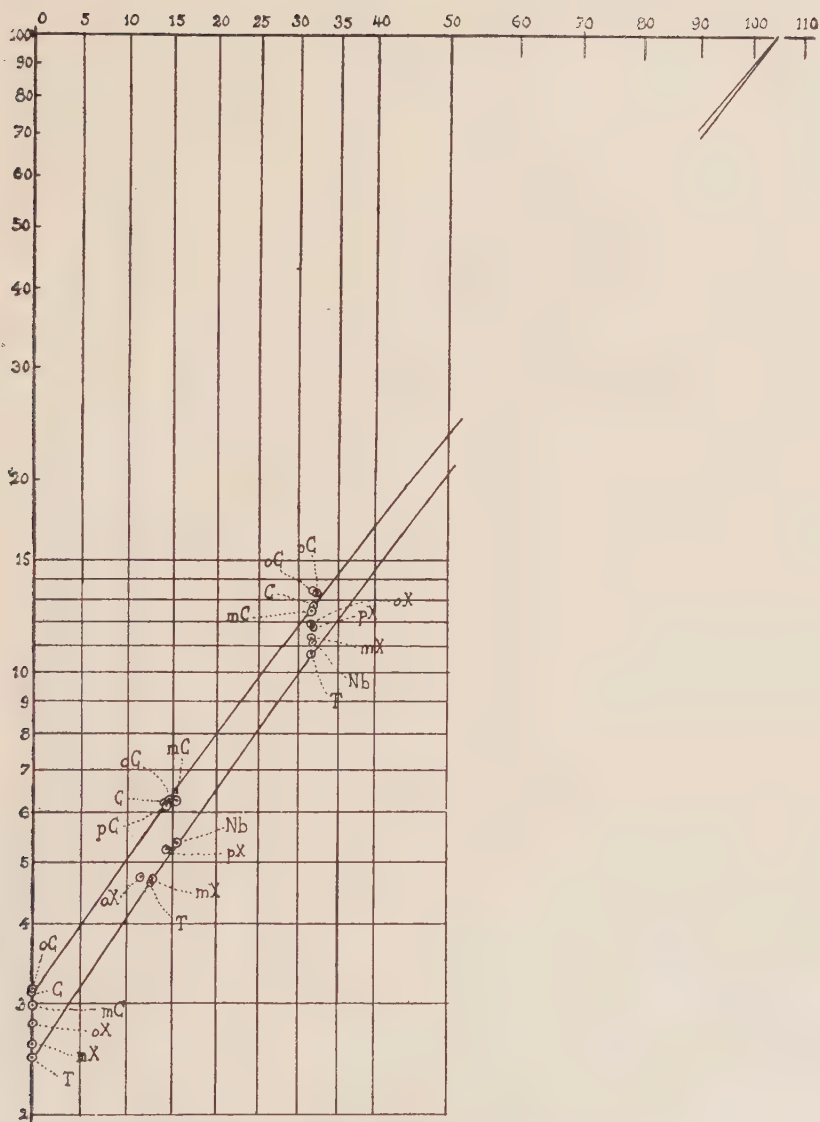


FIG. 7. — Solubilités de l'acide *o*-toluïque.

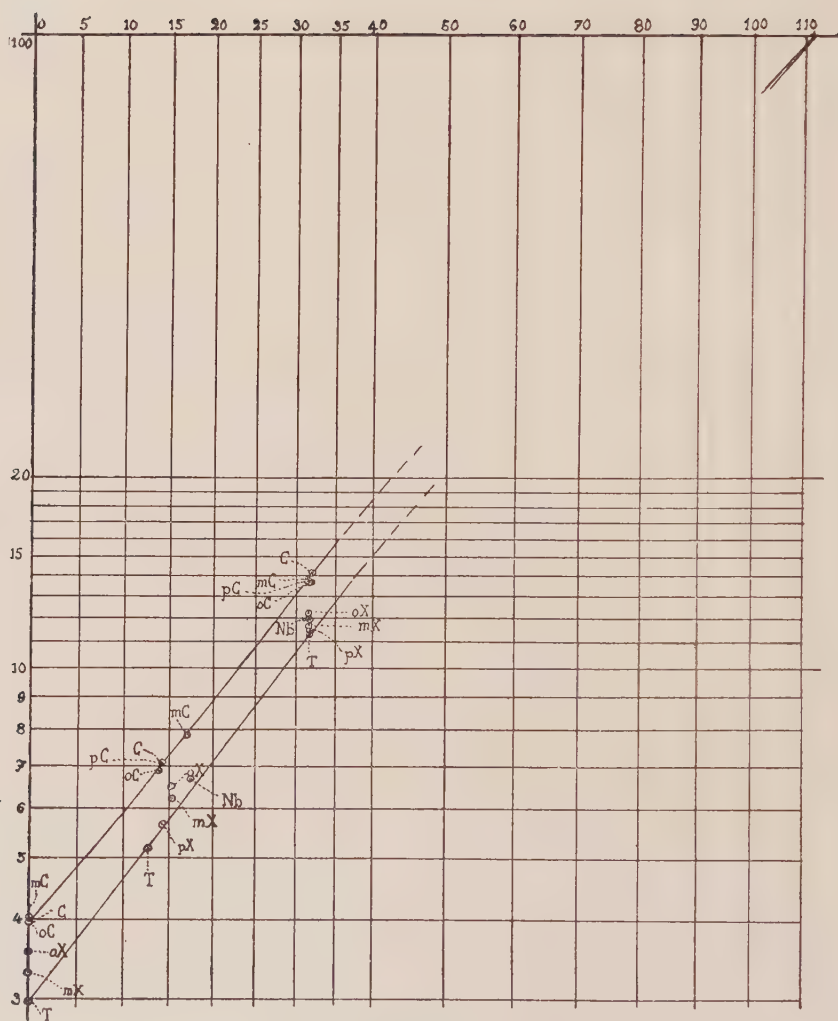


FIG. 8. — Solubilités de l'acide *m*-toluique.

12. *Acide o-Toluique*
+ *o-Xylène*.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
0	3,67	2,79
11,5	6,37	4,73
31,5	17,23	11,84

21. *Acide m-Toluique*
+ *o-Xylène*.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
0	4,73	3,56
15,3	8,90	6,49
31,4	17,87	12,22

13. *Acide o-Toluique*
+ *m-Xylène*.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
0	3,41	2,59
12,7	6,36	4,72
31,5	16,36	11,31

22. *Acide m-Toluique*
+ *m-Xylène*.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
0	4,39	3,31
15,3	8,49	6,21
31,4	17,03	11,71

14. *Acide o-Toluique*
+ *p-Xylène*.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
14,2	7,10	5,24
31,8	16,92	11,65

23. *Acide m-Toluique*
+ *p-Xylène*.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
14,2	7,74	5,69
31,9	16,58	11,46

Les mesures effectuées avec les trois xylènes donnent des résultats analogues à ceux que l'on a trouvé avec le toluène et les deux acides toluïques *o* et *m*; l'acide méta est notablement plus soluble que l'acide ortho dans la zone de température étudiée. Dans ces solvants, les deux acides isomères font encore exception à la règle de CARNELLEY et THOMSON. L'allure des courbes de solubilité montre que l'ordre des solubilités sera renversée à une température un peu plus élevée; cette température est voisine de 32°C pour le *p*-xylène.

La comparaison des courbes de solubilité d'un même acide dans les quatre solvants hydrocarbonés (toluène et xylènes) permet de les ranger de la manière suivante dans l'ordre des pouvoirs dissolvants croissants:

pour l'acide *o*-toluique : toluène, *m*-xylène, *p*-xylène, *o*-xylène.

pour l'acide *m*-toluique : toluène, *p*-xylène, *m*-xylène, *o*-xylène.

Les solubilités dans l'*o*-xylène sont sensiblement plus grandes que dans les autres solvants. Nous retiendrons que l'acide *m*-toluique se dissout mieux dans le *m*-xylène, tandis que l'acide *o*-toluique est plus soluble dans le *p*-xylène; l'ordre des pouvoirs dissolvants des quatre carbures pour l'acide *m*-toluique est le même que pour l'acide benzoïque; les courbes de solubilité dans le toluène et dans le *p*-xylène se superposent; au contraire, vis-à-vis de l'acide *o*-toluique, le *p*-xylène se distingue du toluène par un pouvoir dissolvant supérieur.

15. *Acide o-Toluique*
+ *Chlorobenzène*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
0	3,89	3,12
14,1	7,99	6,19
31,8	17,63	12,73

24. *Acide m-Toluique*
+ *Chlorobenzène.*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
0	5,00	3,97
14,1	9,20	7,07
31,9	19,79	14,07

16. *Acide o-Toluique*
+ *o-Chlorotoluène.*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
0	3,51	3,16
14,5	7,16	6,24
31,9	16,63	13,40

25. *Acide m-Toluique*
+ *o-Chlorotoluène.*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
0	4,43	3,95
14,0	9,95	6,88
31,9	16,93	13,61

17. *Acide o-Toluique*
+ *m-Chlorotoluène.*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
0	3,30	2,97
15,4	7,20	6,27
31,5	15,36	12,49

26. *Acide m-Toluique*
+ *m-Chlorotoluène.*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
0	4,50	4,02
17,2	9,13	7,83
31,6	17,06	13,69

18. *Acide o-Toluique*
+ *p-Chlorotoluène.*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
14,1	7,04	6,15
32,2	16,58	13,36

27. *Acide m-Toluique*
+ *p-Chlorotoluène.*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
14,1	8,17	7,05
31,7	17,09	13,72

Les systèmes constitués par l'un des acides toluïques ortho et méta et un solvant chloré (chlorobenzène, chlorotoluènes) se comportent d'une manière plus simple que les systèmes formés par les mêmes solvants en présence de l'acide benzoïque. Dans les six cas où j'ai déterminé trois points de la courbe de solubilité, ces trois points sont très sensiblement en ligne droite; mais il ne faudrait pas en conclure que la loi de solubilité soit linéaire; en effet, si la courbe doit atteindre le point de fusion de l'acide dissous avec $\gamma=100$, il est nécessaire de lui donner une courbure assez sensible et telle que la convexité soit tournée vers le bas.

Pour l'acide *m*-toluique, les autre courbes de solubilité se superposent, à l'approximation des mesures; cette conclusion s'applique aussi aux trois courbes relatives à l'acide *o*-toluique dissous dans le chlorobenzène, l'*o*-chlorotoluène et le *p*-chlorotoluène; pour le *m*-chlorotoluène, la courbe de solubilité de l'acide *o*-toluique se trouve un peu au-dessous de la courbe commune

aux trois autres solvants ; nous avons trouvé cette même particularité dans le cas de l'acide benzoïque ; l'éloignement des deux courbes est à peu près du même ordre de grandeur. Comme pour l'acide benzoïque, les solvants chlorés ont pour l'acide *o*-toluïque un pouvoir dissolvant plus grand que les carbures.

19. *Acide o-Toluïque*
+ *Nitrobenzène*.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
15,4	6,27	5,37
31,5	13,78	11,08

28. *Acide m-Toluïque*
+ *Nitrobenzène*.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
17,2	7,89	6,66
31,6	14,99	11,94

La solubilité des acides toluïques *o* et *m* dans le nitrobenzène donne lieu aux mêmes remarques générales que les cas précédents : la courbe diffère peu d'une droite et se dirige vers le point $\gamma=100$ à la température de fusion de l'acide ; l'isomère *m* est plus soluble que l'isomère *o* contrairement à ce que l'on pourrait prévoir d'après l'ordre des points de fusion ; mais la différence de leurs solubilité diminue à température croissante, et elle doit changer de signe à une température assez peu élevée.

L'étude des solubilités de l'acide benzoïque avait mis en évidence la supériorité assez marquée, au moins à basse température, du nitrobenzène sur les huit autres solvants ; pour les acides toluïques ortho et méta, nous observons, au contraire, que les solubilités dans le nitrobenzène le font reculer jusqu'au rang du *m*-xylène, son pouvoir dissolvant est bien plus petit que celui des solvants chlorés et même que celui de l'*o*-xylène.

29. *Acide p-Toluïque* + *Toluène*.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
11,7	0,83	0,55
31,7	1,96	1,31

30, 31, 32. *Acide p-Toluïque* + *Xylènes*.

<i>t</i> °C	30. <i>o</i> -Xylène.		31. <i>m</i> -Xylène.		32. <i>p</i> -Xylène.	
	<i>c</i>	γ	<i>c</i>	γ	<i>c</i>	γ
11,6			0,82	0,63		
13,2					0,81	0,62
15,5	0,86	0,67				
31,9					1,72	1,32
33,8	2,09	1,60	1,96	1,51		

33. *Acide p-Toluïque* + *Chlorobenzène*.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
17,4	1,15	0,94
31,8	2,17	1,76

34, 35, 36. *Acide p-Toluique + Chlorotoluènes.*

34. *o*-Chlorotoluène. 35. *m*-Chlorotoluène. 36. *p*-Chlorotoluène.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ	c	γ	c	γ
14,1					0,88	0,81
17,4	1,01	0,93				
18,7			1,07	0,99		
31,8			1,88	1,72		
32,0	1,86	1,70			1,91	1,74

37. *Acide p-Toluique + Nitrobenzène.*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
15,8	1,00	0,89
30,1	1,77	1,58

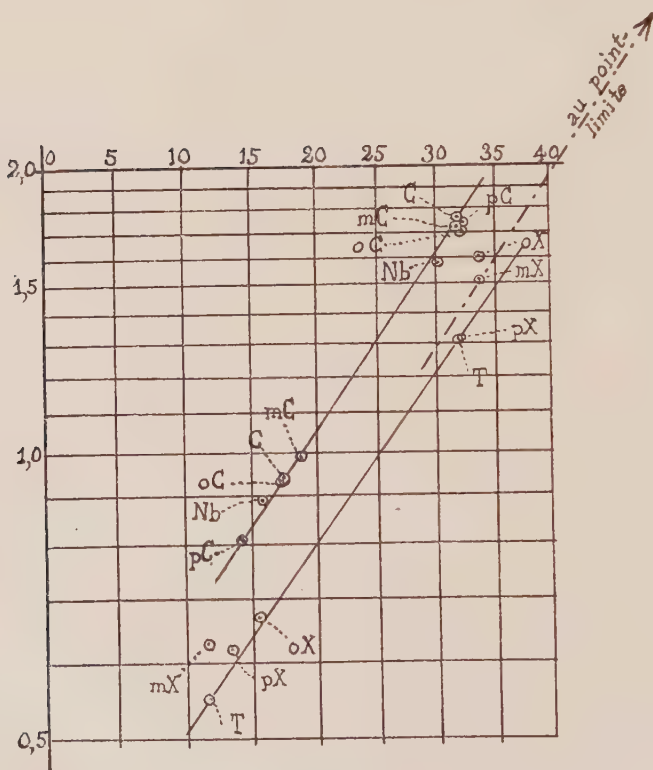


FIG. 9. — Solubilités de l'acide *p*-toluique.

L'acide *p*-toluique nous offre le premier exemple d'un acide peu soluble, sa solubilité étant voisine de 1 %, à la température ordinaire dans les neuf solvants. Cette solubilité minimale, rappro-

chée de son point de fusion élevé permet de dire que ce corps bisubstitué en para suit la règle de CARNELLEY et THOMSON.

A l'aide du graphique (*fig. 9*) résumant les données numériques ci-dessus, on peut formuler les remarques suivantes : 1° l'ordre dans lequel se présentent les solvants est à peu près le même que pour les acides précédemment étudiés ; 2° en particulier, la courbe de solubilité dans le *p*-xylène rencontre la courbe du toluène à une température voisine de 30° ; de même, les courbes du chlorobenzène, de l'*o*-chlorotoluène et du *p*-chlorotoluène sont confondues, la courbe du *m*-chlorotoluène a ses ordonnées légèrement moins grandes que les trois autres ; 3° les deux courbes de l'*o*-xylène et du *m*-xylène, qui passent au-dessus de celle du toluène se coupent, de telle sorte que le pouvoir dissolvant du *m*-xylène est d'abord plus grand que celui de l'*o*-xylène ; à 34°C, cet ordre est inversé, mais l'écart absolu reste faible, si on le compare à ceux que l'on relève sur les courbes de solubilité d'un acide soluble (acide benzoïque, acides toluïques *o* et *m*) ; 4° les solubilités dans le nitrobenzène et dans le chlorobenzène, d'abord égales, se différencient vers 30°, la courbe du nitrobenzène passant alors au-dessous de celle du chlorobenzène.

III. ACIDES CHLOROBENZOÏQUES.

Je n'ai étudié que les deux isomères ortho et méta, l'acide para en raison de son point de fusion élevé et suivant les déterminations faites dans d'autres solvants par BORNWATER et HOLLEMAN ⁴⁷ et par SIDGWICK et EWBANK ⁹ doit se dissoudre en proportion infime aux basses températures, par suite, la méthode directe serait dépourvue de toute précision.

38. Acide *o*-Chlorobenzoïque + Toluène.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
13,7	1,12	0,65
31,7	2,50	1,51

47. Acide *m*-Chlorobenzoïque + Toluène.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
19,4	1,15	0,67
32,4	2,15	1,25

39. Acide *o*-Chlorobenzoïque + *o*-Xylène.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
17,1	1,28	0,86
34,6	2,82	1,87

48. Acide *m*-Chlorobenzoïque + *o*-Xylène.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
20,2	1,37	0,92
34,9	2,46	1,64

40. Acide *o*-Chlorobenzoïque + *m*-Xylène.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
17,1	1,12	0,75
34,6	2,53	1,68

49. Acide *m*-Chlorobenzoïque + *m*-Xylène.

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
20,2	1,26	0,84
34,9	2,66	1,77

41. *Acide o-Chlorobenzoïque*
+ *p-Xylène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
26,5	1,56	1,05
31,9	2,33	1,55

42. *Acide o-Chlorobenzoïque*
+ *Chlorobenzène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
14,0	1,30	0,92
32,2	2,97	2,09

43. *Acide o-Chlorobenzoïque*
+ *o-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
14,0	1,11	0,89
32,0	2,48	1,96

44. *Acide o-Chlorobenzoïque*
+ *m-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
20,3	1,31	1,05
34,9	2,61	2,06

45. *Acide o-Chlorobenzoïque*
+ *p-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
19,4	1,39	1,11
32,2	2,48	1,96

46. *Acide o-Chlorobenzoïque*
+ *Nitrobenzène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
19,7	2,78	2,13
35,0	5,21	3,94

50. *Acide m-Chlorobenzoïque*
+ *p-Xylène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
18,4	1,19	0,80
32,4	2,24	1,49

51. *Acide m-Chlorobenzoïque*
+ *Chlorobenzène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
17,3	0,94	0,67
32,2	1,96	1,38

52. *Acide m-Chlorobenzoïque*
+ *o-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
17,3	0,96	0,77
32,5	1,96	1,55

53. *Acide m-Chlorobenzoïque*
+ *m-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
20,3	1,13	0,90
34,9	2,10	1,67

54. *Acide m-Chlorobenzoïque*
+ *p-Chlorotoluène*.

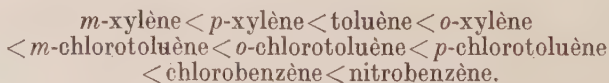
$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
19,4	1,04	0,83
32,5	1,95	1,55

55. *Acide m-Chlorobenzoïque*
+ *Nitrobenzène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
19,7	1,34	1,04
35,0	2,59	1,98

Les segments rectilignes joignant les deux points déterminés sur chaque courbe de solubilité (*fig. 10 et 11*) sont à peu près parallèles ; pour que ces courbes atteignent le point de fusion de l'acide pour $\gamma=100$, il faut leur supposer une légère concavité.

Pour l'acide *o*-chlorobenzoïque, l'ordre des pouvoirs dissolvants est :



Les solubilités dans les chlorotoluènes *o* et *p* paraissent être rigoureusement égales ; le pouvoir dissolvant du chlorobenzène est un peu plus grand que celui de l'un de ces isomères ; le *m*-chlorotoluène est nettement au-dessous de ces trois dérivés chlorés, son pouvoir dissolvant est un peu plus grand que celui de l'*o*-xylène.

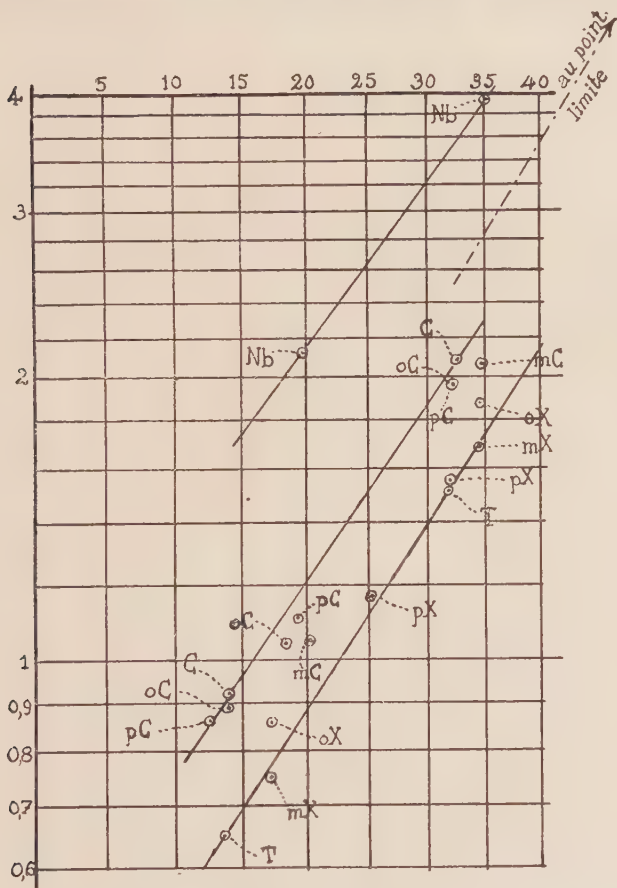


FIG. 10. — Solubilités de l'acide *o*-chlorobenzoïque.

A signaler aussi la position du *m*-xylène qui se montre inférieur au toluène et au *p*-xylène. Le nitrobenzène donne les solubilités les plus grandes ; on remarquera que la position de la courbe correspondante est très élevée par rapport à celle des autres solvants ; pour aucun acide, nous n'avions obtenu jusqu'ici des différences aussi considérables.

L'acide *m*-chlorobenzoïque est, en général, moins soluble que l'acide *o*-chlorobenzoïque ; ces deux isomères suivent donc la règle de CARNELLEY et THOMSON. Cette règle paraît en défaut pour les solutions métaxyléniques dans lesquelles l'acide *m*-chlorobenzoïque, d'abord moins soluble devient, vers 35°, un peu plus

soluble que l'acide *o*-chlorobenzoïque. De même, la différence des solubilités de l'acide *o*-chlorobenzoïque et de l'acide *m*-chlorobenzoïque dans le *m*-chlorotoluène est moins grande que dans les autres solvants ; mes recherches ont établi que l'analogie de constitution du solvant et du corps dissous n'entraîne pas la solubilité maxima ; néanmoins, on doit, au moins à titre indicatif, retenir cette exaltation de la solubilité de l'acide *m*-chlorobenzoïque dans le *m*-xylène et le *m*-chlorotoluène, solvants de même configuration que lui.

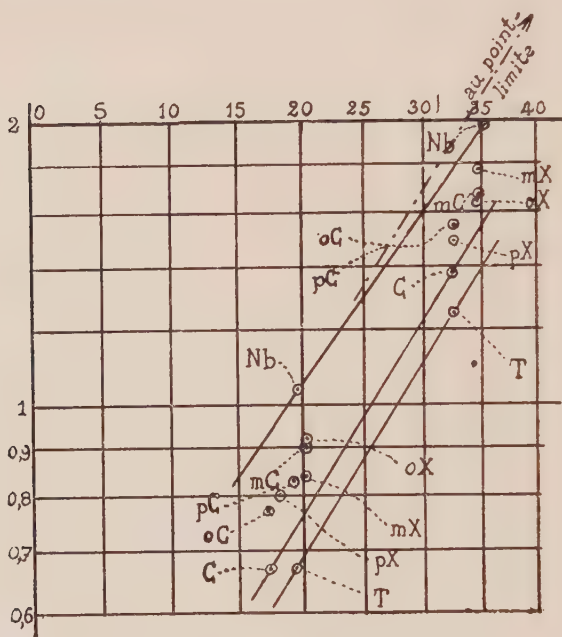


FIG. 11. — Solubilités de l'acide *m*-chlorobenzoïque.

Il reste à voir l'ordre des pouvoirs dissolvants des liquides considérés pour l'acide *m*-chlorobenzoïque ; l'intersection de plusieurs courbes de solubilité rend difficile l'établissement de cette suite. Si l'on considère les courbes de pentes voisine on a :

toluène < chlorobenzène < *o*-xylène < nitrobenzène.

Le *m*-xylène se place entre le chlorobenzène et le nitrobenzène, mais la courbe correspondante rencontre celle de l'*o*-xylène. Les courbes des chlorotoluènes *o* et *p* sont confondues, elles passent un peu au-dessus de celle du *m*-xylène ; enfin la courbe du *m*-chlorotoluène peu différente de la courbe de ses deux isomères paraît la couper. Il est curieux de constater que, pour l'acide *m*-chlorobenzoïque, les solvants chlorés perdent l'avantage net qu'ils avaient sur les carbures dans leur aptitude à dissoudre tous les acides précédents.

IV. ACIDES NITROBENZOÏQUES.

L'acide *p*-nitrobenzoïque, ayant un point de fusion très élevé doit être très peu soluble ; l'expérience l'a confirmé pour un grand nombre de solvants organiques. C'est pourquoi je me suis borné à étudier les acides nitrobenzoïques *o* et *m*, pour la même raison que pour les acides chlorobenzoïques.

56. *Acide o-Nitrobenzoïque*
+ *Toluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
13,4	0,11	0,07
35,1	0,37	0,20

65. *Acide m-Nitrobenzoïque*
+ *Toluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
18,3	1,13	0,62
34,9	2,36	1,28

57. *Acide o-Nitrobenzoïque*
+ *o-Xylène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
14,1	0,23	0,15
35,1	0,34	0,21

66. *Acide m-Nitrobenzoïque*
+ *o-Xylène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
13,3	1,80	1,10
35,0	2,92	1,82

58. *Acide o-Nitrobenzoïque*
+ *m-Xylène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
13,3	0,13	0,10
34,7	0,26	0,16

67. *Acide m-Nitrobenzoïque*
+ *m-Xylène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
14,5	1,39	0,87
35,0	2,40	1,50

59. *Acide o-Nitrobenzoïque*
+ *p-Xylène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
14,1	0,18	0,11
34,2	0,27	0,17

68. *Acide m-Nitrobenzoïque*
+ *p-Xylène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
20,0	1,24	0,78
34,9	2,44	1,52

60. *Acide o-Nitrobenzoïque*
+ *Chlorobenzène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
20,1	0,23	0,15
33,3	0,42	0,28

69. *Acide m-Nitrobenzoïque*
+ *Chlorobenzène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
20,0	1,79	1,19
34,8	3,57	2,35

61. *Acide o-Nitrobenzoïque*
+ *o-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
20,2	0,13	0,09
35,2	0,30	0,22

70. *Acide m-Nitrobenzoïque*
+ *o-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
20,1	1,00	0,75
34,8	2,73	2,02

62. *Acide o-Nitrobenzoïque*
+ *m-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
19,4	0,13	0,10
34,9	0,28	0,21

71. *Acide m-Nitrobenzoïque*
+ *m-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
17,1	1,38	1,03
20,1	1,55	1,16
31,5	2,54	1,88

63. *Acide o-Nitrobenzoïque*
+ *p-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
20,2	0,16	0,12
35,2	0,35	0,26

72. *Acide m-Nitrobenzoïque*
+ *p-Chlorotoluène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
20,1	1,10	0,83
34,9	3,17	2,34

64. *Acide o-Nitrobenzoïque*
+ *Nitrobenzène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
12,6	1,38	1,00
33,3	3,27	2,35

73. *Acide m-Nitrobenzoïque*
+ *Nitrobenzène*.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
17,2	8,50	5,89
35,0	12,54	8,46

L'acide *o*-nitrobenzoïque est remarquable par ses solubilités extrêmement faibles; dans le nitrobenzène seulement, la concentration prend des valeurs appréciables de l'ordre de 1 à 2 %. L'acide *m*-nitrobenzoïque est beaucoup plus soluble; les coefficients de solubilité sont, en gros, dix fois plus grands que pour l'acide *o*-nitrobenzoïque. On doit en conclure que la règle de CARNELLEY et THOMSON s'applique qualitativement aux acides nitrobenzoïques *o* et *m*; mais que faut-il penser d'une variation aussi considérable des solubilités pour une différence de 7° à 8° dans leurs points de fusion?

L'interprétation des courbes est plus difficile encore que pour les acides chlorobenzoïques. Il est illusoire de parler ici d'un ordre dans les pouvoirs dissolvants des liquides étudiés. On remarque que les huit courbes de solubilité de l'acide *o*-nitrobenzoïque (fig. 12) se divisent en deux groupes caractérisés par la pente des segments qui joignent les deux points portés sur le diagramme; dans chaque groupe, les segments sont à peu près parallèles.

Dans le premier groupe, nous trouvons le toluène et les solvants chlorés; le pouvoir dissolvant augmente dans l'ordre :

o-chlorotoluène, toluène, *m*-chlorotoluène, *p*-chlorotoluène, chlorobenzène;

le segment relatif à l'*o*-chlorotoluène coupe celui du toluène entre les températures extrêmes des déterminations.

Les xylènes forment le second groupe; la solubilité croît plus lentement que dans le premier groupe, la pente de la droite de l'*o*-xylène est minima. L'ordre des pouvoirs dissolvants est ici :

m-xylène < *p*-xylène < *o*-xylène.

La courbe de solubilité dans le nitrobenzène a une pente intermédiaire entre celles des deux groupes.

Pour les solubilités de l'acide *m*-nitrobenzoïque, on peut adopter le même plan de discussion ; mais les groupes ne sont pas constitués comme dans le cas de l'acide *o*-nitrobenzoïque. Dans le premier

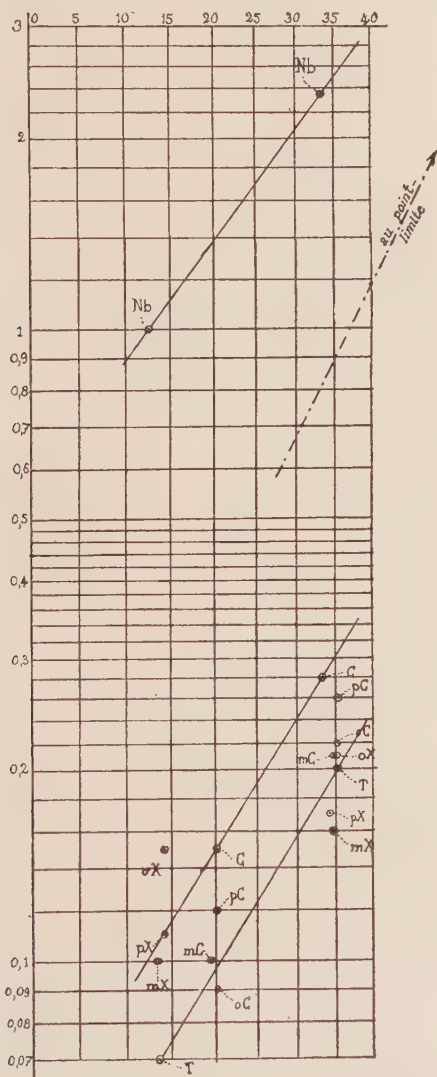


FIG. 12. — Solubilités de l'acide *o*-nitrobenzoïque.

groupe, se placent le *m*-xylène et l'*o*-xylène, celui-ci étant toujours le meilleur dissolvant. Le second groupe est formé du *p*-xylène, de l'*o*-chlorotoluène, du *p*-chlorotoluène, du *m*-chlorotoluène et du chlorobenzène. Les courbes des chlorotoluènes *p* et *m* se rencontrent vers 32°. Les solvants chlorés sont ainsi rangés dans le même ordre

que pour l'acide *o*-nitrobenzoïque, à une interversion près, entre les chlorotoluènes para et méta; la dissolution de l'acide *m*-

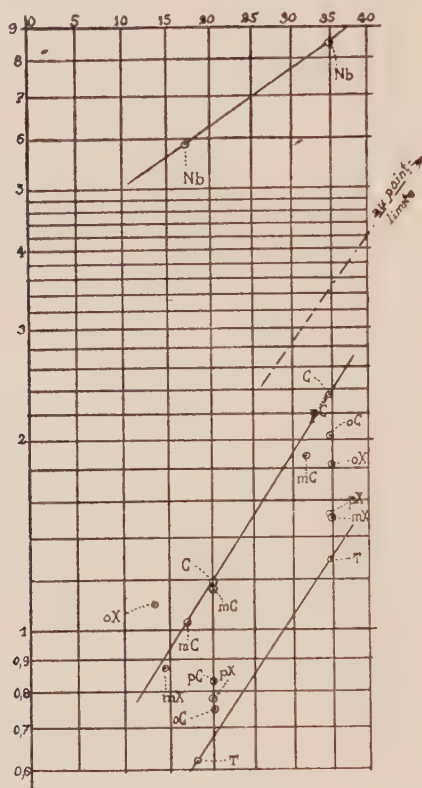


Fig. 13. — Solubilités de l'acide *m*-nitrobenzoïque.

nitrobenzoïque est donc favorisée dans le *m*-chlorotoluène, dérivé bisubstitué de même configuration que lui.

V. ACIDE SALICYLIQUE.

74. Acide Salicylique + Toluène.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
13,0	0,46	0,31
31,7	1,04	0,69

75, 76, 77. *Acide Salicylique + Xylènes.*

<i>t</i> °C	75. <i>o</i> -Xylène.		76. <i>m</i> -Xylène.		77. <i>p</i> -Xylène.	
	<i>c</i>	γ	<i>c</i>	γ	<i>c</i>	γ
14,4					0,45	0,34
18,9	0,59	0,45	0,54	0,41		
26,5					0,72	0,55
31,7					0,92	0,70
34,2	1,13	0,85	1,04	0,79		

78. *Acide Salicylique + Chlorobenzène.*

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
14,2	0,41	0,34
31,9	1,04	0,84

79, 80, 81. *Acide Salicylique + Chlorotoluènes.*

<i>t</i> °C	79. <i>o</i> -Chlorotoluène		80. <i>m</i> -Chlorotoluène		81. <i>p</i> -Chlorotoluène	
	<i>c</i>	γ	<i>c</i>	γ	<i>c</i>	γ
14,1					0,39	0,35
19,3			0,48	0,44		
20,7	0,52	0,48				
31,7					0,90	0,82
31,9	0,87	0,79				
33,2			0,91	0,82		

82. *Acide Salicylique + Nitrobenzène.*

<i>t</i> °C	<i>c</i>	γ
20,7	1,76	1,54
34,2	2,96	2,57

Les tableaux ci-dessus montrent que l'acide salicylique est très peu soluble dans les carbures et dans les solvants chlorés ; il est plus soluble dans le nitrobenzène. Parmi les courbes de solubilité obtenues, celles du chlorobenzène et du *p*-chlorotoluène ne permettent pas de faire entrer ces solvants dans une classification en raison de leur pente plus forte que pour les autres solvants. Ceux-ci se rangent dans l'ordre :

toluène < *p*-xylène < *m*-xylène < *o*-xylène
< *o*-chlorotoluène < *p*-chlorotoluène < nitrobenzène

Les courbes du toluène et du *p*-xylène sont presque confondues ; pour ce dernier solvant, la courbe se détache de celle du toluène en accusant une solubilité plus grande vers 34°. Les chlorotoluènes *o* et *p* ont des pouvoirs dissolvants sensiblement égaux et supérieurs de peu à celui de l'*o*-xylène.

Il est intéressant de remarquer que les trois points déterminés sur le système : acide salicylique + *p*-xylène sont en ligne droite.

Acide p-oxybenzoïque. — Nous avons déjà dit que le titrage alcalimétrique de cet acide présente des difficultés sérieuses, sus-

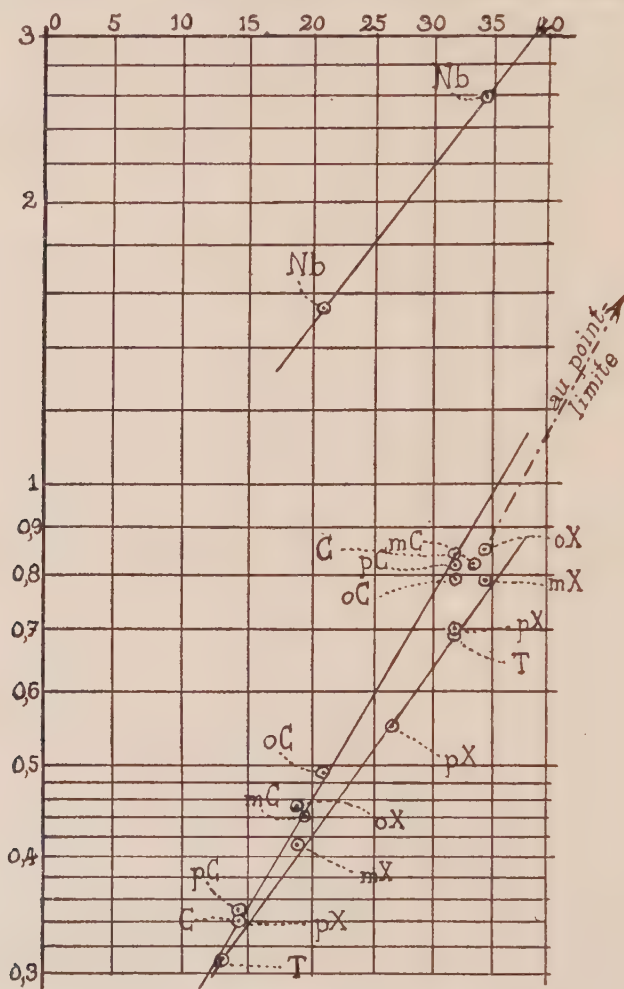


FIG. 14. — Solubilités de l'acide salicylique.

ceptibles de faire rejeter pour le moment l'emploi de la méthode d'analyse appliquée avec succès aux autres acides étudiés. Malgré cela, j'ai voulu déterminer l'ordre de grandeur de sa solubilité dans le *toluène*.

Deux solutions saturées ont été préparées dans deux tubes « chaud » et « froid » suivant la technique ordinaire. Les prises d'essai ont été recueillies dans des capsules de porcelaine de

70 millimètres de diamètre, munies de plaques de verre formant couvercles et préalablement tarées. Les capsules ont été abandonnées à l'air jusqu'à ce que le toluène soit presque complètement évaporé; le résidu a été desséché à l'étuve de 110—120° pendant six heures, puis pesé. La masse d'acide trouvée correspondait à une solubilité :

$$c=0,016 \text{ pour } 100 \text{ grammes de toluène (83)} \\ \text{à } t=17^{\circ}\text{C.}$$

L'acide *p*-oxybenzoïque est donc extrêmement peu soluble dans le toluène à la température ordinaire. La règle de CARNELLEY et THOMSON vaut pour les deux acides oxybenzoïques ortho et para. A la suite de cet essai, j'ai renoncé provisoirement à continuer les essais de solubilité sur l'acide *p*-oxybenzoïque.

VI. ACIDE ANTHRANILIQUE.

84. *Acide Anthranilique + Toluène.*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
20,4	0,91	0,61
33,1	1,60	1,06

85, 86, 87. *Acide Anthranilique + Xylènes.*

$t^{\circ}\text{C}$	85. <i>o</i> -Xylène		86. <i>m</i> -Xylène		87. <i>p</i> -Xylène	
	c	γ	c	γ	c	γ
14,5			0,59	0,45		
20,1					0,71	0,55
20,4	0,83	0,64				
33,1	1,52	1,17				
34,6			1,36	1,04		
35,1					1,33	1,02

88. *Acide Anthranilique + Chlorobenzène.*

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
12,6	0,67	0,54
34,6	1,79	1,45

89, 90, 91. *Acide Anthranilique + Chlorotoluènes.*

$t^{\circ}\text{C}$	89. <i>o</i> -Chlorotoluène		90. <i>m</i> -Chlorotoluène		91. <i>p</i> -Chlorotoluène	
	c	γ	c	γ	c	γ
19,3			0,73	0,67		
20,0	0,70	0,64			0,75	0,68
33,2			1,27	1,16		
36,0	1,38	1,26			1,53	1,39

92. Acide Anthranilique + Nitrobenzène.

$t^{\circ}\text{C}$	c	γ
15,1	4,40	3,80
35,1	8,76	7,29

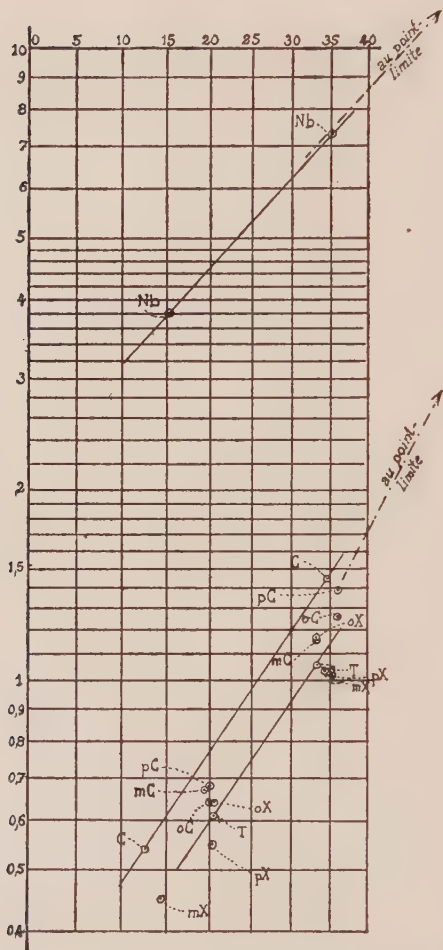
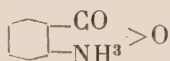


FIG. 15. — Solubilités de l'acide anthranilique.

Les solubilités de l'acide anthranilique sont sensiblement plus élevées que celles de l'acide salicylique ; à part cela, on ne peut qu'enregistrer le parallélisme des propriétés des solutions de ces deux acides. Nous retrouvons ici une solubilité relativement élevée dans le nitrobenzène ; les deux points définis par les valeurs numériques obtenues sont sur une droite passant par le point limite. Les premiers essais effectués sur le système : acide anthranilique + nitrobenzène laissaient supposer que son allure serait

assez singulière : les solutions concentrées sont, en effet, fortement colorées en rouge brun, l'acide anthranilique reste facilement en sursaturation et la possibilité de la formation d'une combinaison moléculaire des deux constituants ne semblait pas exclue. Le système n'a pas été examiné à ce point de vue, mais cette combinaison moléculaire ne paraît pas se former, puisque les résultats numériques donnent une courbe de solubilité tout à fait analogue aux courbes obtenues avec les constituants les plus simples comme l'acide benzoïque et le toluène.

Il est aussi surprenant que l'acide anthranilique obéisse encore aux mêmes lois de solubilité que les acides précédents ; les deux groupements fonctionnels NH^2 et COOH doivent se lier dans une certaine mesure pour donner le sel interne :



ou mieux :



Si l'acide anthranilique possède cette structure, il faut admettre qu'elle ne modifie pas sensiblement sa solubilité.

Pour les huit solvants autres que le nitrobenzène, nous voyons que chez les trois chlorotoluènes, la solubilité croît plus rapidement avec la température que la solubilité dans le chlorobenzène et dans les quatre carbures ; pour ceux-ci, l'ordre des pouvoirs dissolvants est sensiblement :

o-chlorotoluène < *p*-chlorotoluène < *m*-chlorotoluène ;

la différence des solubilités dans les isomères para et méta est très faible. Pour les autres, on a :

p-xylène < *m*-xylène < toluène < *o*-xylène < chlorobenzène.

Les pouvoirs dissolvants des xylènes *p* et *m* sont assez voisins ; le chlorobenzène est ici le meilleur solvant.

Résumé et conclusions. — 1° J'ai examiné 92 systèmes binaires constitués par l'acide benzoïque ou l'un de ses dérivés de substitution dans le noyau et par un solvant pris parmi les dix liquides décrits au chapitre IV. L'acide *p*-oxybenzoïque n'entre que dans un seul système, en présence du toluène comme solvant ; en raison des singularités signalées par WALKER et WOOD³ dans l'ordre des solubilités des trois acides hydroxybenzoïques, il y avait lieu de comparer les solubilités des isomères ortho et para ; l'expérience a montré que celui-ci était beaucoup moins soluble que celui-là.

De même, le chlorure de benzyle, assez mal défini comme espèce chimique et d'une purification difficile, n'a été utilisé comme solvant que vis-à-vis de l'acide benzoïque ; à la suite de cet essai, il est permis de conclure que son pouvoir dissolvant n'est pas supérieur à celui du toluène.

2° Trois systèmes ont déjà fait l'objet de quelques recherches ; ce sont les solutions d'acide benzoïque dans le toluène (MORTIMER⁴¹, CHIPMAN³⁹), dans le « xylène » (SEIDELL⁴³) et dans le nitrobenzène (SEIDELL⁴³, MORTIMER⁴¹).

Les solubilités indiquées par SEIDELL pour $t=25^{\circ}\text{C}$ sont systématiquement entachées d'une erreur par excès. Il en est de même des nombres de MORTIMER pour le système : acide benzoïque + nitrobenzène ; les résultats de cet auteur relativement au système : acide benzoïque + toluène présentent, par rapport aux miens, des écarts tantôt positifs, tantôt négatifs. La méthode synthétique appliquée par CHIPMAN fournit des solubilités qui concordent bien avec celles obtenues par la méthode analytique exposée au chapitre V ; par contre, la solubilité à 0° obtenue par un procédé assez voisin du mien est erronée par excès ; l'erreur provient sans doute d'un manque de précaution dans le prélèvement de la solution aux fins d'analyse.

Pour tous les autres systèmes, les résultats rapportés ici sont nouveaux et fournissent une large contribution aux recherches sur l'influence de l'isomérisie sur la solubilité.

3° Entre 0° et 35°C , la loi de variation de la solubilité exprimée en fraction moléculaire en fonction de l'inverse de la température absolue est sensiblement linéaire, la droite traduisant cette variation passe à faible distance du point limite indiqué par le point de fusion de l'acide dissous ; de là, on peut conclure que le solvant et le corps dissous sont toujours complètement miscibles au point de fusion de l'acide.

Cette loi est particulièrement bien vérifiée par le système : acide benzoïque + toluène, un peu moins bien dans le système : acide benzoïque + chlorobenzène. Lorsque la courbe de solubilité que l'on suppose prolongée jusqu'au point limite présente une courbure appréciable, il est difficile de prévoir le sens de cette courbure ; j'ai signalé, en effet, des courbes concaves ou convexes du côté de l'axe des solubilités, ou même des courbes admettant certainement un point d'inflexion (courbe en S).

4° L'influence des substituants sur la solubilité de l'acide dissous peut être exprimée par les propositions suivantes : a) le groupe CH^3 possède une activité très faible, sauf s'il se trouve en para par rapport au groupe carboxyle COOH ; b) tous les autres substituants provoquent un abaissement considérable de la solubilité, le plus actif est incontestablement le groupe OH (acide salicylique et acide *p*-oxybenzoïque).

5° La règle de CARNELLEY et THOMSON exprimant l'influence de l'isomérisie sur la solubilité (corps dissous) est vérifiée dans le groupe des acides chlorobenzoyques et nitrobenzoyques ; chez ces derniers, on remarque, de plus, qu'une faible variation du point de fusion est corrélative d'une variation énorme de la solubilité ; pour les acides toluïques ortho et méta, cette règle n'a aucune signification au-dessous de 40°C ; au delà de cette température, il est vraisemblable que ces deux acides lui obéissent à nouveau.

6° Si l'on considère l'effet d'un substituant sur le pouvoir dissolvant (solvant), on peut dire que, en général, le groupe CH^3 est assez peu actif, l'atome de Cl l'est beaucoup plus, le groupe NO^2 semble donner au constituant liquide un très grand pouvoir dissolvant. L'influence favorable de Cl se manifeste très nettement dans les systèmes comportant comme corps dissous l'acide benzoïque, les acides toluïques et l'acide *o*-chlorobenzoyque ; il en est de même,

mais à un degré moindre, avec les acides salicylique et anthranilique ; mais la conclusion ne se vérifie que très grossièrement avec l'acide *m*-chlorobenzoïque et les acides nitrobenzoïques. Le nitrobenzène s'est montré le meilleur solvant des acides dissous, les acides toluïques ortho et méta exceptés, pour lesquels on est surpris de trouver pour le nitrobenzène un pouvoir dissolvant de l'ordre de celui des xylènes.

7° Quant à l'influence de l'isomérisie chez le solvant, dont l'étude constitue l'objet principal de ce travail, il n'est pas possible de la traduire par quelque règle générale ; l'ordre des pouvoirs dissolvants de plusieurs isomères varie avec l'acide dissous ; j'ai signalé des coïncidences frappantes des courbes de solubilités, notamment avec les solvants chlorés ou avec le toluène et le *p*-xylène, mais elles ne se conservent pas, soit dans un groupe d'isomères, soit chez des corps dissous de même configuration. Une étude plus approfondie des propriétés des solvants et des solutions paraît indispensable pour expliquer ces particularités.

Il y a lieu de remarquer que, parmi les trois diméthylbenzènes, l'*o*-xylène a toujours donné les solubilités maxima. Ce fait assez singulier, si l'on tient compte de la variété des acides dissous, mérite d'être retenu.

8° En raison de l'intérêt théorique et pratique que présente les données de solubilité, il serait à souhaiter que tout corps nouveau soit l'objet de quelques mesures à une ou deux températures ; j'ai montré que l'application de la méthode directe permet de s'assurer de la pureté du corps dissous et fournit une constante sur laquelle on ne tolérerait pas des incertitudes aussi grandes que sur le point de fusion.

CHAPITRE VII

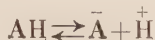
ÉTAT MOLÉCULAIRE DES CONSTITUANTS DISSOUS

La théorie des solutions nous enseigne que chaque constituant peut subir, au moment de la dissolution, des changements de structure qui mettent sa molécule dans un état très différent de celui que nous lui attribuons lorsqu'il est isolé. Les lois de RAOULT ont donné à la chimie physique des procédés très généraux de détermination des masses moléculaires ; leur application a conduit à la découverte de la dissociation électrolytique qui, à partir d'une molécule dissoute, libère dans la solution deux ou plusieurs particules dont les propriétés diffèrent profondément de celles du constituant ajouté au solvant. D'autre part, la cryoscopie et l'ébullioscopie ont souvent révélé l'existence de molécules polymérisées dans les solutions comportant un composé généralement hydroxylé ; le solvant provoque, dans ce cas, l'association de plusieurs molécules du corps dissous en agrégats plus ou moins stables. Enfin, l'existence des sels hydratés implique la possibilité d'une combinaison entre le solvant et le corps dissous, combinaison qui n'est pas conforme au schéma élémentaire de la valence, mais qui, néanmoins, peut être très stable ; on donne le nom générique de *solvates* à ces combinaisons « moléculaires » entre solvant et corps dissous et le phénomène qui leur donne naissance constitue la *solvatation*.

Dissociation électrolytique, association et solvatation, telles sont les trois modifications que peuvent subir les molécules en solution. Je ne me suis pas arrêté à la solvatation, car les combinaisons entre les produits de substitution de l'acide benzoïque et les solvants benzéniques n'ont jamais été signalés et, si j'ai cru en apercevoir un exemple dans le système : acide anthranilique + nitrobenzène, l'allure très régulière de la courbe d'équilibre de la solution rend très improbable l'existence d'un composé d'addition ; en tout cas, son instabilité serait si grande qu'il ne subsisterait que dans la solution elle-même. Dans un mémoire théorique, KENDALL, DAVIDSON et ADLER ⁸ ont montré l'effet croissant de la solvatation sur le diagramme complet d'un système binaire pouvant comporter un composé moléculaire des deux constituants dont la stabilité est supposée de plus en plus grande. Par analogie avec les hydrates, il paraît assez naturel d'admettre que les combinaisons moléculaires entre solvants et corps dissous apparaîtraient de préférence aux plus basses températures, on pourrait donc les mettre en évidence vers les points d'eutexie. Dans le cas des solvants étudiés au cours de ces recherches, l'eutexie est facilement accessible avec le *p*-xylène, le *p*-chlorotoluène et le nitrobenzène. Les expériences relatives au *p*-xylène qui vont être rapportées dans ce chapitre montreront que rien ne laisse soupçonner la solvatation des corps dissous.

A. DISSOCIATION ÉLECTROLYTIQUE DE L'ACIDE BENZOÏQUE

La dissociation électrolytique des acides benzoïques substitués était plus probable que leur solvation ; elle devait se manifester par la conductibilité électrique mesurable de leurs solutions. Les solvants employés sont-ils de nature telle que l'acide dissous AH subisse l'ionisation



à un degré notable ?

Les carbures benzéniques sont généralement regardés comme non ionisants. D'après WALDEN ⁴⁹ dont l'œuvre scientifique a pour objet les solutions électrolysables non aqueuses, on peut résumer ainsi les tentatives faites pour déceler l'ionisation en milieu hydro-carburé : le benzène, le toluène, le « xylène », le chlorobenzène, le bromobenzène forment des solutions isolantes, dont la conductibilité électrique est à peine perceptible avec une multitude de composés dissociables tels ClH, Cl³Fe, CCl³COOH, l'acide camphocarbone, les oléates de Cu, de Ni, de Co, etc... ; les sels d'ammoniums quaternaires qui sont généralement de bons électrolytes dans les alcools, l'acétone, les nitriles ne communiquent au benzène et au toluène qu'une conductibilité très faible, d'après les expériences de WALDEN lui-même.

On sait que le pouvoir ionisant d'un solvant est d'autant plus élevé que sa constante diélectrique (ou pouvoir inducteur spécifique) est plus grande. Après avoir déterminé la solubilité de l'acide benzoïque dans le toluène, le chlorobenzène, les chlorotoluènes et le nitrobenzène, j'avais pu constater que leur pouvoir dissolvant variait dans le même sens que leur constante diélectrique ϵ :

Toluène	Chlorobenzène	Nitrobenzène
$\epsilon = 2,33$ ($t = 16^{\circ}5$)	10,95 ($10^{\circ}8$)	37,8 (15°)

Nous avons vu plus haut que le nitrobenzène est un meilleur solvant que le chlorobenzène, et celui-ci, que le toluène. L'idée venait alors à l'esprit que l'accroissement de la solubilité est liée à la dissociation électrolytique ; d'ailleurs le nitrobenzène a été assez étudié comme solvant ionisant et la conductivité des solutions nitrobenzéniques des iodures d'ammoniums quaternaires est très notable. L'expérience n'a pas confirmé ces prévisions.

La conductivité des solutions a été étudiée au pont de Kohlrausch ; le vase de conductivité était du modèle utilisé dans l'essai des eaux ; sa constante avait été déterminée préalablement au moyen d'une solution aqueuse de chlorure de potassium.

J'ai mesuré successivement la résistance du vase de conductivité contenant d'abord du toluène, puis une solution d'acide benzoïque à 10,3 %, concentration voisine de la saturation à 25°. Dans les deux cas, l'équilibre du pont, caractérisé par le son minimum rendu par le téléphone est très pénible à réaliser, le curseur doit être poussé presque jusqu'à l'extrémité du fil opposée au vase de conductivité. Ainsi les deux liquides sont également isolants ; à l'approximation, d'ailleurs très grossière de la méthode, on peut

estimer que leur résistivité spécifique est de l'ordre de 12 mégohms-cm., d'où pour leur conductivité spécifique.

$$\frac{1}{12.10^6} = 8.10^{-8} \text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}.$$

On en conclut que l'acide benzoïque dissous dans le toluène n'est pas dissocié d'une manière appréciable.

Le toluène est donc un solvant très isolant; l'étude du nitrobenzène, qui pouvait présenter la propriété opposée, s'imposait à la suite de ces essais. Avec le même dispositif, j'ai mesuré la résistance du nitrobenzène pur et celle d'une solution d'acide benzoïque à 8,26 %. Le nitrobenzène donne :

$$\rho_{25} = 6,18.10^6 \text{ ohms-cm. d'où } \kappa_{25} = 1,6.10^{-7} \text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$$

[Walden (*loc. cit.*, II, p. 261) indique que le nitrobenzène purifié par distillation fractionnée a une conductivité spécifique de $2.10^{-7} \text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}$, au plus).

Pour la solution nitrobenzénique, on trouve :

$$\rho_{15} = 2,02.10^6 \text{ ohms-cm., d'où } \kappa_{25} = 4,6.10^{-7} \text{ ohm}^{-1}\text{-cm}^{-1}.$$

Les observations ne permettent pas de mettre en doute la conductibilité du solvant pur, ni l'accroissement réel qu'elle subit par l'addition d'acide benzoïque.

Calculons la conductivité équivalente Λ de la solution nitrobenzénique par la formule

$$\Lambda = 1000 \kappa \nu,$$

ν étant sa dilution, c'est-à-dire le volume en litres qui contiendrait un équivalent-gramme d'acide benzoïque; la solution avait été préparée à partir de 18,47 grammes d'acide benzoïque dissous en fiole jaugée de 200 cm³ dans le nitrobenzène; nous avons donc :

$$\nu = \frac{0,2 \times 122}{18,47} = 1,32$$

par suite : $\Lambda = 1000 \times 4,6 \times 10^{-7} \times 1,32 = 6,1 \times 10^{-4}$.

Un électrolyte nettement dissocié dans sa solution nitrobenzénique lui fait acquérir une conductivité équivalente Λ variant entre 20 et 40; l'acide chlorhydrique est un mauvais électrolyte, mais donne encore $\Lambda = 0,024$, à la dilution $\nu = 1,66$ litre.

Ces essais infirment catégoriquement l'hypothèse de la dissociation électrolytique de l'acide benzoïque dans le toluène et dans le nitrobenzène; dans ce dernier, l'ionisation semble à son début, mais le nombre infime des molécules qui sont scindées ne saurait modifier le comportement de la solution. A la suite de ces constatations, l'étude du pouvoir ionisant du chlorobenzène devenait superflue.

B. MASSES MOLÉCULAIRES DES ACIDES BENZOIQUES SUBSTITUÉS DÉDUITES DE LA CRYOSCOPIE.

Dans les solvants hydrocarbonés, les mesures cryoscopiques ont montré fréquemment que les corps renfermant dans leur molécule le groupé OH se trouvaient avoir une masse moléculaire double de celle que l'on calcule d'après leur formule.

Les expériences faites sur les systèmes comportant le *p*-xylène comme constituant avaient pour but de compléter leur courbe de solubilité, figurant l'équilibre entre la solution et l'acide cristallisé par la courbe cryoscopique, lieu des points figuratifs des équilibres entre la solution et le *p*-xylène cristallisé. J'avais remarqué, dès les premières mesures de solubilités que le point d'eutexie était assez peu au-dessous du point de cristallisation ($13^{\circ}25$) du *p*-xylène pur ; par suite, la branche cryoscopique pouvait être déterminée au moyen d'un ou deux points entre la température de cristallisation et la température d'eutexie.

Les points de congélation des solutions ont été observés sur un appareil du type courant en cryoscopie : tube à dissolution de 20 mm. de diamètre et de 125 mm. de longueur, tube protecteur entourant le premier et plongeant dans un vase cylindrique de contenance 1 litre et demi ; le tube à dissolution est muni d'un fil de nickel terminé par une boucle servant d'agitateur ; la température de la solution est donnée par un thermomètre différentiel de Ruelle au centième de degré ; dans le vase extérieur, on place aussi un thermomètre et on assure l'uniformité de la température en agitant le bain avec un fort agitateur en verre. Le tube à dissolution préalablement taré reçoit d'abord l'acide à étudier dont on détermine exactement la masse, puis un volume de solvant de 18 cm^3 environ ; en chauffant très légèrement le tube on rend homogène son contenu et on le porte sur la balance pour avoir la masse du solvant. La température du bain extérieur étant réglée vers 3 à 4° , on installe le tube à dissolution dans le protecteur et on commence à observer le thermomètre différentiel (au moyen d'une loupe), en agitant régulièrement la solution. Le *p*-xylène reste en surfusion avec la plus grande facilité ; c'est pourquoi il était nécessaire d'amorcer sa cristallisation en introduisant quelques cristaux conservés à basse température, à l'extrémité d'un fil de verre ; malgré cette précaution, les surfusions ont toujours été de l'ordre de $0^{\circ}5$. Pour déduire des observations le point de congélation exact de la solution étudiée j'ai suivi la méthode graphique de MOULIN⁵⁰ ; elle consiste à reporter sur un diagramme temps-température les lectures faites au thermomètre de minute en minute ; la variation de la température du système homogène est représentée par une courbe rapidement descendante et que l'on peut toujours confondre avec une droite ; après l'amorçage, la température remonte très rapidement, atteint un maximum, qui n'est pas le point cryoscopique, puis s'abaisse très lentement, soit à raison de $0^{\circ}1$ environ par minute ; en prolongeant l'arc de courbe en deça du maximum jusqu'à sa rencontre avec la droite figurant le refroidissement de la solution, on obtient sa température de congélation avec une incertitude de $0^{\circ}01$.

Pour obtenir la température eutectique, les masses des deux constituants étaient choisies de manière que la solution résultante soit à peu près saturée vers le point de cristallisation du *p*-xylène pur, à 13° , pour fixer les idées ; on pouvait ensuite amorcer la cristallisation de l'acide dissous en abandonnant la solution à une température un peu plus basse. Dans l'expérience proprement dite, on provoquait comme ci-dessus la cristallisation du solvant. En partant d'une solution étendue, dont la concentration est, par exemple, la moitié de la concentration correspondant au point d'eutexie, il

serait difficile d'atteindre celui-ci dans l'expérience même où l'on détermine le point de solidification commençante, en raison de la vitesse très réduite de cristallisation du *p*-xylène; mais il a été possible d'atteindre le point d'eutexie par dépôt des cristaux du solvant en préparant des solutions un peu moins concentrées que la solution eutectique. Les températures obtenues par ces deux voies concordent bien.

1° *Point d'eutexie du système : p-xylène + acide benzoïque. — Masse moléculaire de l'acide benzoïque.*

La détermination directe de la température d'eutexie t_e donne

$$t_e = 12^{\circ}15.$$

Sur la courbe de solubilité de l'acide benzoïque dans le *p*-xylène, on trouve que la fraction moléculaire correspondante est :

$$\gamma = 4,63 \%$$

d'où

$$c = 5,59 \% \text{ g. } p\text{-xylène.}$$

Les observations ultérieures faites sur des solutions d'acide benzoïque de concentrations variables ont donné les résultats suivants :

Concentration pour 100 g. <i>p</i> -Xylène	Température de solidification commençante	Température finale	Abaissement du point de cristallisation	Masse moléculaire calculée
c	t_c	t_e	Δt	M
1,77	12,91	»	0,34	224
1,79	12,93	»	0,32	241
1,77	12,51	12,15	0,74	231
5,38	12,80	12,16	1,00	231
6,81	»	12,17	»	»

L'abaissement Δt de point de cristallisation du *p*-xylène est calculé au moyen du point de cristallisation $13^{\circ}25$ et de la température observée t_e à la solidification commençante. La masse moléculaire M se tire de la formule élémentaire de la cryoscopie :

$$\Delta t = K \frac{c}{M}.$$

La constante cryoscopique de *p*-xylène a été déterminée par PATERNO et MONTMARTINI⁵¹; sa valeur rapportée à 1000 gr. de solvant est 4,3. D'autre part, l'expression théorique de la constante cryoscopique

$$K = \frac{RT^2}{1000L_f}$$

donne $K=4,22$. Nous adopterons la valeur de PATERNO et MONTE-MARTINI, soit :

$$K=43$$

rapportée à 100 grammes de solvant.

La valeur moyenne de la température d'eutexie est :

$$t_e=12^{\circ}16;$$

l'abaissement correspondant du point de cristallisation du solvant pur est :

$$13,25-12,16=1^{\circ}09.$$

En ce point, la masse moléculaire calculée serait :

$$M=\frac{43 \times 5,59}{1,09}=221.$$

On voit que les masses moléculaires obtenues sont sensiblement doubles de la valeur 122 déduite de la formule $C^6H^5CO^2H$. Le *p*-xylène favorise donc l'association moléculaire de l'acide benzoïque.

2^o *Point d'eutexie du système : p-xylène + acide o-toluique. — Masse moléculaire de l'acide o-toluique.*

Les observations faites comme avec l'acide benzoïque ont donné les résultats suivants :

Concentration pour 100 g. <i>p</i> -xylène	Température de solidification commençante	Température finale	Abaissement du point de cristallisation	Masse moléculaire calculée
<i>c</i>	<i>t_e</i>	<i>t_f</i>	Δt	<i>M</i>
6,68	»	12,19	»	»
6,97	»	12,20	»	»
2,96	12,74	»	0,51	250
5,70	12,30	12,19	0,95	258

En prenant 12^o20 pour température d'eutexie du système considéré, on trouve, au moyen de la courbe de solubilité, la fraction moléculaire

$$\gamma=4,78 \%$$

pour la solution saturée correspondante ; la concentration pondérale à l'eutexie sera, par suite

$$c=6,44 \% \text{ g. } p\text{-xylène.}$$

D'après ces données la masse moléculaire calculée serait,

$$M=264$$

alors que la formule $C^6H^4(CH^3)(CO^2H)$ donne 136.

L'association en molécules doubles est visible, comme pour l'acide benzoïque.

3° *Point d'eutexie du système : p-xylène + acide m-toluique. — Masse moléculaire de l'acide m-toluique.*

J'ai déterminé suivant le mode opératoire décrit les points de congélation des quatre solutions suivantes :

Concentration dans 100 g. <i>p</i> -xylène c	Température de solidification commençante t_c	Température finale t_e	Abaissement du point de cristallisation Δt	Masse moléculaire calculée M
7,94	»	12,07	»	»
7,45	12,08	»	1,47	263
6,36	12,22	12,06	1,03	266
3,09	12,75	»	0,50	266

Le point de congélation de la deuxième solution ($c=7,45$) n'a pas été très net ; je la supposais moins concentrée que la solution eutectique. Mais si l'on admet

$$t_s = 12^{\circ}07$$

la courbe de solubilité donne pour cette température

$$\gamma = 5,19 \%$$

d'où

$$c = 7,02 \%$$

elle avait donc sensiblement la composition de la solution eutectique ; d'ailleurs l'acide *m*-toluique restant en sursaturation encore plus facilement que le *p*-xylène, sa cristallisation a pu ne pas se produire.

Les données relatives au point d'eutexie fournissent la valeur

$$M = 256$$

pour la masse moléculaire de l'acide *m*-toluique en accord satisfaisant avec les résultats fournis par les solutions étendues.

4° *Point d'eutexie du système : acide p-toluique + p-xylène. — Masse moléculaire de l'acide p-toluique.*

Cet acide étant peu soluble dans nos solvants, l'unique détermination cryoscopique a consisté pour ce système dans l'observation de sa température eutectique. On trouve :

$$t_s = 13^{\circ}11$$

dans un mélange où la proportion de l'acide *p*-toluique est 0,98 % *p*-xylène.

La solubilité de l'acide *p*-toluique à la température t_e est donnée par la courbe de solubilité,

en fraction moléculaire $\gamma=0,62 \%$
d'où $c=0,80 \%$.

L'abaissement Δt du point de congélation est :

$$\Delta t = 13,25 - 13,11 = 0,14.$$

La masse moléculaire de l'acide *p*-toluique ressort donc à :

$$M = \frac{43 \times 0,80}{0,14} = 246.$$

5° *Point d'eutexie du système : acide salicylique + p-xylène. — Masse moléculaire de l'acide salicylique.*

On se borne aussi à la détermination du point d'eutexie. L'expérience fournit la température :

$$t = 13,18; \quad \Delta t = 0,07$$

la courbe de solubilité donne la solubilité correspondante :

$$\gamma = 0,312 \%$$

ou $c = 0,407 \%$

pour la concentration pondérale de la solution eutectique. La masse moléculaire, est :

$$M = \frac{0,407 \times 43}{0,07} = 250.$$

Discussion. — La conclusion qui ressort des résultats précédents s'impose avec force : les cinq acides étudiés, acide benzoïque, acides toluïques *o*, *m*, *p* et acide salicylique se trouvent à l'état de molécules doubles dans leurs solutions paraxyléniques. Pour être rigoureux, il faut reconnaître que la polymérisation n'est pas complète, elle exigerait alors que le poids moléculaire du complexe soit 244 pour l'acide benzoïque, 272 pour les acides toluïques, 276 pour l'acide salicylique ; or les masses moléculaires calculées sont systématiquement au-dessous de ces limites l'écart atteignant parfois 10 % ; les résultats les plus proches de la molécule double sont apparemment ceux fournis par l'acide *m*-toluique. Pour les acides *p*-toluique et salicylique, l'erreur possible sur *M* est évidemment plus élevée que pour les trois premiers acides, à cause de la petitesse des abaissements Δt au point d'eutexie et de l'erreur relative plus grande qui affecte la concentration *c* obtenue graphiquement. Malgré tout, la concordance dans la valeur du facteur d'association est frappante si l'on considère qu'elle résulte, d'une part, de mesures cryoscopiques effectuées sur des solutions dont la concentration pondérale va de 0,4 % (acide salicylique) à 7 % (acide *m*-toluique) et d'autre part qu'elle rapproche des acides de constitution aussi différente que les acides benzoïque ou méthylbenzoïques et l'acide *o*-oxybenzoïque.

L'hypothèse de l'association moléculaire d'un corps dissous a été constamment utilisée pour expliquer les propriétés normales

des solutions par DOLEZALEK et ses élèves. HILDEBRAND (*loc. cit.*, p. 82 et suiv.) s'élève avec véhémence contre l'usage de cette notion de molécule polymérisée; ses arguments ne sont pas sans effet lorsqu'il s'étonne des valeurs élevées 2, 3, 4, 5, 10, 20, ... 100, du facteur d'association que les physicochimistes allemands sont contraints d'introduire dans les calculs pour interpréter les données de leurs expériences et lorsqu'il remarque que celles-ci conduisent à des lois aussi plausibles, au sens de l'algèbre, sur la base d'autres hypothèses, telles que celle de la solvation, admise par d'autres théoriciens. HILDEBRAND préfère voir dans les résultats en discussion, relatifs aux propriétés des solutions qui ne peuvent être regardées comme idéales, la preuve d'un état particulier des constituants de la solution résultant de la structure électronique de leurs molécules, celles-ci possédant un moment électrique par suite de la non-coïncidence des centres des charges positives nucléaires et des charges négatives périphériques. L'existence de ce moment électrique s'attache à la notion de *polarité* de la molécule, qui la rend apte à contracter des combinaisons plus ou moins passagères, suivant la vivacité de l'agitation thermique, soit avec des molécules identiques, ce qui conduit à l'interprétation des anomalies du liquide pur, soit avec des molécules autres, d'où résulte pour ces corps une solubilité plus grande que celle prévue par la loi des solutions idéales. Remarquons que ce dernier cas ne s'est jamais rencontré dans nos solutions.

Les vues de HILDEBRAND nous fournissent certainement le principe d'une théorie des mélanges plus conformes aux idées modernes sur la constitution de la matière. Pour notre sujet, elles ont le grave défaut d'être purement qualitatives; elles permettront d'expliquer le comportement des solutions lorsqu'on connaîtra les constantes électriques de toute molécule et que l'on saura tenir compte dans le raisonnement des actions mécaniques qui résultent des champs électriques internes et des perturbations apportées par les mouvements moléculaires; l'œuvre est difficile au seul point de vue mathématique et ses bases de départ sont encore très incertaines.

Pour l'instant la notion de polarité des molécules ne saurait prétendre nous faire nier la possibilité de l'association moléculaire dans le cas simple rencontré dans ces recherches; pourquoi accepterait-on les résultats déduits des lois de *RAOULT* lorsqu'ils concordent avec les prévisions de la chimie structurale tandis qu'on les rejeterait lorsqu'ils nous amènent à des conclusions opposées à ces prévisions? Les théories sur les électrolytes, même les plus récentes, sont loin de nous donner une idée claire du fait de la dissociation électrolytique et pourtant les mesures cryoscopiques sont encore acceptées comme critère de la scission des molécules dissoutes.

Si l'on admet que les acides étudiés sont bimoléculaires en solution paraxylénique (et il n'y a aucune raison de supposer qu'il en soit autrement dans les autres solvants), la représentation des équilibres des solutions saturées se heurte à une grave difficulté: la valeur de la fraction moléculaire N de l'acide dissous doit être modifiée, les molécules doubles sont en nombre deux fois plus petit que les molécules supposées simples, la nouvelle fraction moléculaire

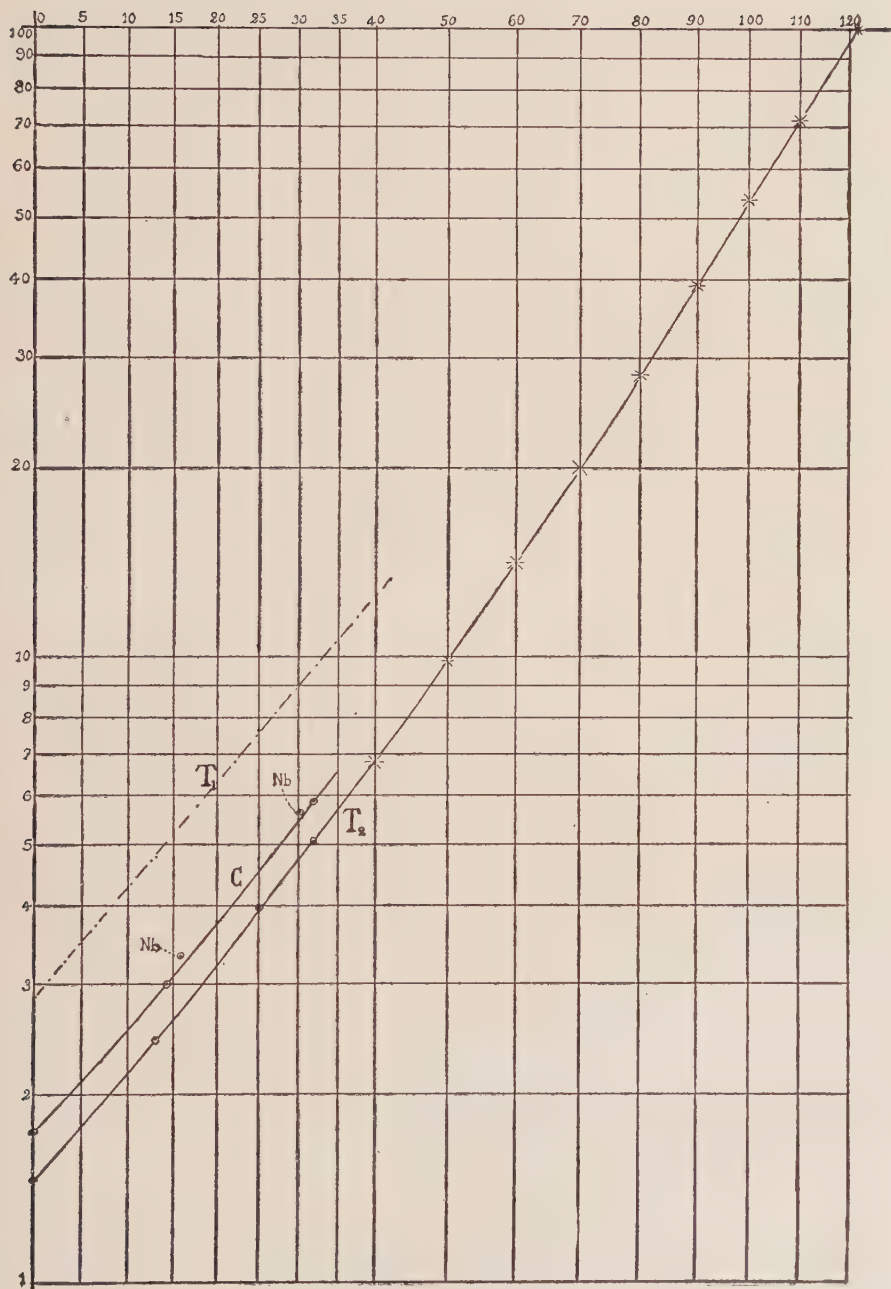


FIG. 16. — Solubilités de l'acide benzoïque à l'état de molécules doubles.

laire sera approximativement deux fois moindre que celle qui nous a servi à construire les graphiques du chapitre VI.

Avant toute rectification, on peut remarquer que l'ordre des solubilités des acides isomères dans un même solvant n'est pas modifié pourvu que le facteur d'association soit le même pour tous; c'est bien ce que nous avons trouvé pour les trois acides toluïques.

J'ai calculé les nouvelles fractions moléculaires de l'acide benzoïque dans ses solutions saturées (solvants : toluène, xylènes, chlorobenzène, chlorotoluènes, nitrobenzène). Sans reproduire les tableaux 1 à 10 du chapitre VI, on aura les éléments suffisants d'appréciation en se reportant aux courbes de la fig. 16 : la courbe T_1 représente la solubilité dans le toluène calculée à partir de la molécule simple $C^6H^5CO^2H=122$, la courbe T_2 , la solubilité calculée à partir de la molécule double $(C^6H^5CO^2H)^2=244$; les points marqués * sont ceux de CHIPMAN, le signe $\odot$ se rapporte à mes propres déterminations; enfin la courbe C est relative au système : chlorobenzène+acide benzoïque (molécule double). On a porté aussi les deux points obtenus avec les solutions nitrobenzéniques (Nb).

L'ordre des pouvoirs dissolvants du toluène, du chlorobenzène et du nitrobenzène subsiste tel qu'il a été fixé au chapitre VI; la différence des ordonnées sur les deux courbes T_2 et C est évidemment plus faible que sur les courbes correspondantes de la fig. 6 (p. 109 *bis*). Dans leur ensemble, les points obtenus par CHIPMAN et par moi-même sur le système : toluène+acide benzoïque déterminent une courbe très régulière, concave vers le haut de la figure, sa courbure allant en diminuant vers les températures élevées; elle se confond avec une droite de $t=90^\circ$ à $t=121.9$.

Les solubilités calculées sur la base des molécules doubles de l'acide benzoïque dans les xylènes et dans les chlorotoluènes n'ont pas été reportées sur le graphique. Les courbes relatives au toluène et au *p*-xylène restent confondues, la courbe du *m*-xylène vient se superposer à la précédente, tandis que celle de l'*o*-xylène reste plus élevée. Pour les solvants chlorés, on constate encore l'identité des pouvoirs dissolvants du chlorobenzène et de l'*o*-chlorotoluène, la courbe du *p*-chlorotoluène s'abaisse légèrement, le *m*-chlorotoluène reste encore le moins bon solvant.

En résumé, les conclusions relatives aux pouvoirs dissolvants sont toujours valables, à peu de chose près, lorsqu'on tient compte de l'association des molécules du corps dissous.

Pour l'interprétation des mesures calorimétriques rapportées au chapitre suivant, il est utile d'avoir la pente moyenne des nouvelles courbes de solubilité en quelques-uns de leurs points. Les coordonnées d'un point sur notre diagramme sont :

$$x=1/T, \quad y=\log N;$$

la droite qui joint les deux points de coordonnées (x, y) , (x_1, y_1) , a pour coefficient angulaire :

$$a = \frac{y_1 - y}{x_1 - x} = \frac{\log N_1 - \log N}{1/T_1 - 1/T}$$

Pour le système : acide benzoïque + toluène, aux différentes températures $T=273,1+t$, on obtient le tableau suivant :

Température °C	Fraction moléculaire % (mol. simples)	Fraction moléculaire % (mol. doubles)	α
0	2,87	1,46	1350 1480 (1410)
13,0	4,79	2,45	
25,0	7,62	3,96	
31,9	9,67	5,07	
100	69,6*	53,4	1820
110	83,4*	71,5	1850
121,9	100,0	100,0	

La pente augmente d'une façon sensible le long de la courbe ; la valeur de α trouvée entre 25°0 et 31°9 est anormale en raison de la faible différence des températures et de l'imprécision qui en résulte dans le calcul.

Résumé. — Nous venons de montrer expérimentalement que les solutions d'acide benzoïque dans le toluène et dans le nitrobenzène ont une conductibilité électrique extrêmement faible, ce qui écarte la possibilité d'une dissociation électrolytique appréciable dans tous les solvants étudiés. D'autre part, la cryoscopie des solutions paraxyléniques de cinq de nos acides fournit des valeurs anormales pour leurs masses moléculaires ; ces acides existeraient dans ces solutions à l'état de molécules doubles. Cette constatation pose un problème très ardu aux théoriciens du phénomène de dissolution ; toutefois elle n'infirme pas les conclusions du chapitre précédent, quant à l'influence de l'isomérisie sur la solubilité. Pour cette raison, il est commode d'utiliser encore l'expression des coefficients de solubilité calculés à partir des poids moléculaires normaux parce qu'elle donne des courbes de solubilité d'allure plus simple ; mais on se gardera d'attribuer à la fraction moléculaire du corps dissous obtenue de cette manière une signification réelle sur laquelle les mesures cryoscopiques ont jeté plus qu'un doute.

* Nombres de CHIPMAN.

CHAPITRE VIII

CALORIMÉTRIE DES SOLUTIONS

La thermodynamique nous fournit une relation entre la concentration d'une solution saturée et la température correspondante dans laquelle intervient une quantité de chaleur ; dans le cas où la solution considérée serait idéale, cette quantité de chaleur serait la chaleur de fusion du corps dissous égale à sa chaleur-limite de dissolution. La mesure des chaleurs de dissolution nous permettra donc de voir si les solutions étudiées sont idéales et, si la chaleur de fusion du corps dissous est connue, d'apprécier la grandeur de l'écart à la loi des solutions idéales.

Les recherches expérimentales dans le domaine des solutions formées de deux composés organiques sont assez peu nombreuses, comme on peut s'en rendre compte en parcourant les *Tables Annuelles de Constantes numériques* : les solvants utilisés sont des liquides courants tels que l'alcool éthylique, l'éther, l'acétone, le sulfure de carbone ; parmi les corps dissous, on rencontre des polyalcools, des phénols, la naphthaline, des dérivés de l'hydrazine, etc... Comme pour les premières déterminations de chaleurs de dissolution dans l'eau, l'indication de la concentration fait souvent défaut ou, lorsqu'on la trouve, elle caractérise une solution étendue, de telle sorte que les résultats trouvés ne sont pas susceptibles de fournir une base expérimentale, même étroite, à la science physico-chimique.

A. MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

Une chaleur de dissolution s'obtient théoriquement sans difficulté en appliquant la méthode des mélanges. Appelons L l'effet thermique rapporté à une molécule-gramme du corps dissous dans la formation d'une solution à la concentration moléculaire N_2 (corps dissous) ; cette solution est constituée par m_1 grammes de solvant et m_2 grammes de corps dissous (les masses moléculaires étant M_1 et M_2) ; soient t_1, t_2 , les températures initiales des deux constituants, t , la température finale de la solution ; c_2 , la chaleur spécifique du second constituant ; c , la chaleur spécifique de la solution ; μ , la capacité calorifique du calorimètre ; on a :

$$m_2 c_2 (t_1 - t_2) + \frac{m_2}{M_2} L = [\mu + (m_1 + m_2) c] (t_1 - t). \quad (1)$$

Cette équation fournit la valeur de L , mais elle implique la connaissance de la chaleur spécifique c de la solution obtenue. Il faut donc effectuer, à la suite d'une expérience calorimétrique relative à la dissolution, une détermination de la capacité calorifique du système résultant.

Calorimètre à dissolution. — Les quantités de solvants organiques purs dont nous disposions n'étant pas illimitées, nous nous sommes efforcés de réaliser un calorimètre de contenance assez réduite. Toutefois son volume ne saurait être abaissé au-dessous

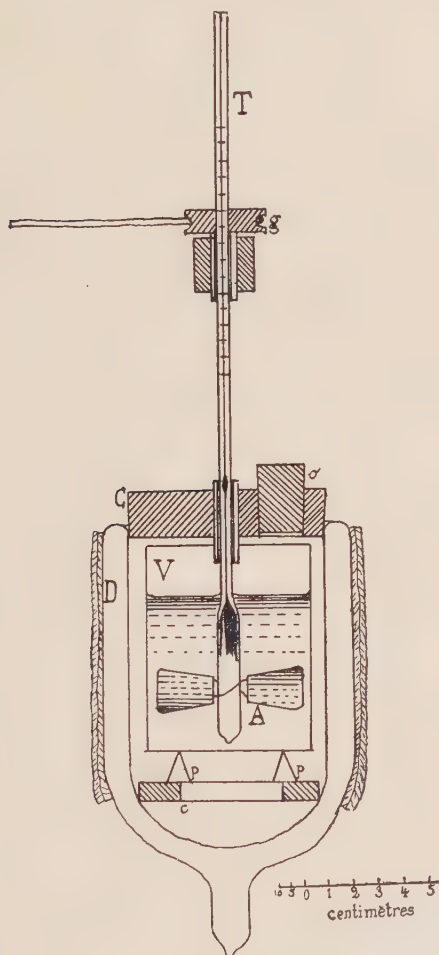


FIG. 17.

d'une certaine limite ; car les perturbations dues à la différence des températures du laboratoire et du calorimètre, proportionnelles à la surface de celui-ci prennent, pour des récipients de plus en plus petits une influence croissante au détriment de la précision des expériences. Après de nombreux essais préliminaires, je me suis arrêté au dispositif suivant (*fig. 17*). Le calorimètre proprement dit est un récipient cylindrique V en laiton, de 65 mm. de diamètre et de 85 mm. de hauteur (capacité, 270 cm³) l'enceinte protectrice est un vase de Dewar D, de 78 mm. de diamètre et de 130 mm.

de hauteur ; ce vase est revêtu d'une double couche de molleton. Le calorimètre V est posé sur trois pyramides de liège p collées sur une couronne mince de bois c d'un diamètre légèrement inférieur à celui de D. Le vase de Dewar est fermé par un bouchon de liège C comportant deux orifices : l'orifice central laisse passer le thermomètre calorimétrique T ; le second orifice est fermé par un liège o , il permettra l'introduction du corps à dissoudre au moment voulu. L'agitation du liquide contenu dans le calorimètre est réalisée par une hélice formée de deux pales d'argent en forme de trapèze liées par des fils de même métal ; cette hélice est fixée avant chaque expérience au réservoir du thermomètre T, les fils de jonction assurant un serrage suffisamment rigide. Une petite poulie de liège g dont est muni le thermomètre permet de donner à celui-ci un mouvement de rotation qui produit dans le calorimètre une agitation aussi énergique que l'on veut. Certains auteurs obtiennent le même résultat au moyen d'un agitateur formé d'un disque métallique auquel on communique de l'extérieur un mouvement de va-et-vient suivant la verticale ; l'avantage du dispositif employé dans ces expériences est évident : le liquide adhérent à l'agitateur n'est pas continuellement mis en contact avec l'atmosphère, ce qui réduit au minimum les pertes par évaporation, au double point de vue des masses de matières et des quantités de chaleur mises en jeu.

Capacité calorifique des calorimètres à dissolution. — Nous avons utilisé deux appareils répondant à la description ci-dessus et sensiblement identiques. Les différents organes ont les constantes suivantes :

	Calorimètre I	Calorimètre II
Vase calorimétrique en laiton :		
I. g.70,0 : 0,095 $\times$ 70,0.....	6,65	
II. g.71,7 : 0,095 $\times$ 71,7.....		6,81
Agitateur en argent :		
I. g.5,02 : 0,056 $\times$ 5,02.....	0,28	
II. g.4,96 : 0,056 $\times$ 4,96.....		0,28
I. Thermomètre Baudin 1881-11-9078 :		
cuvette, g.1,57 : 0,2 $\times$ 1,57.....	0,31	
mercure, g.37,46 : 0,3344 $\times$ 37,46.	1,25	
II. Thermomètre Baudin 1881-11-9077 :		
cuvette, g.1,46 : 0,2 $\times$ 1,46.....		0,29
mercure, g.35,66 : 0,03344 $\times$ 35,64		1,19
Total : cal./degré.....	8,49	8,57

Contrôle de l'appareillage. — La calorimétrie des solutions aqueuses de sels minéraux est assez développée pour nous fournir des données précises, grâce auxquelles nous pouvions apprécier la précision de la méthode suivie et l'agencement judicieux de notre calorimètre. Nous avons choisi le chlorure de potassium.

D'après BERTHELOT et ILOSVAY ⁵², on a pour la dissolution d'une molécule-gramme de ClK dans 100 mols H²O à t° :

$$L = -4.390 + 35,4 (t - 15),$$

ce qui peut s'écrire encore :

$$L = -4.920 + 35,4t.$$

P. MONDAIN-MONVAL ⁵³ trouve pour la dissolution de ClK dans 110 à 120 mols H²O,

$$\begin{array}{ll} \text{à } 0^{\circ}, & 5.010 \text{ calories-gramme;} \\ \text{à } 18^{\circ}, & 4.270 \text{ calories-gramme.} \end{array}$$

En admettant la loi linéaire pour la variation de L dans cet intervalle de température, on obtient la formule

$$L = -5.010 + 41,1 t.$$

L'écart entre les valeurs fournies par ces deux formules croît avec la température, mais il est seulement de 14 cal. à 18°. Nous pouvons donc utiliser l'une ou l'autre des deux formules dans le domaine des concentrations et des températures indiquées *.

D'autre part, il faut connaître la chaleur spécifique de la solution obtenue dans chaque détermination. Dans son *Traité pratique de Calorimétrie chimique*, p. 166, M. BERTHELOT ⁵⁴ indique que l'on peut prendre comme valeur approchée de cette chaleur spécifique la capacité calorifique de l'eau contenue dans la solution. La précision des résultats obtenus en appliquant cette règle laisse à désirer; mais dans le cas des solutions de ClK, on trouve dans Landolt-Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*, 4. Aufl. (1912), 763, des données assez nombreuses; nous avons adopté les valeurs les plus récentes de JAUQUEROD ⁵⁵, soit

$$\begin{array}{llll} c = 0,968 & \text{pour une solution renfermant } 2,4 \% \text{ ClK} \\ c = 0,938 & \text{—} & \text{—} & \text{—} & 4,8 \% \text{ —} \end{array}$$

ces concentrations correspondent respectivement à un mol ClK dissous dans 168,4 et 82,3 mols H²O. Remarquons que la règle de BERTHELOT donnerait les chaleurs spécifiques approchées par excès 0,976 et 0,952. Pour les concentrations intermédiaires, nous calculons c par interpolation linéaire.

Mode opératoire. — Le calorimètre est chargé avec 200 cm³ d'eau distillée. La fiole jaugée utilisée pour la mesure de ce volume a été étalonnée par pesée, le résultat trouvé a été corrigé pour la poussée de l'air, la valeur moyenne obtenue est : g. 200,19 avec un écart maximum entre trois essais de 0,12 g.

L'appareil étant en état de marche, on actionne l'agitateur et l'on observe la température toutes les minutes pendant cinq ou dix minutes. L'eau du calorimètre ayant été portée préalablement un peu au-dessus de 18°, et la température du laboratoire étant de 13° à 18°, la variation de température de l'eau est très faible et n'a jamais dépassé 0°010 par minute; elle est ordinairement de

* Les données les plus récentes sur les chaleurs de dissolution de ClK dans l'eau sont contenues dans un travail de J. WÜST et E. LANGE, *Z. physik. Chemie*, 1926, pp. 116, 161; la dissolution est effectuée à 25°.

0°004. Le chlorure de potassium recristallisé dans l'eau, séché, pulvérisé et tamisé au tamis 100, a été placé, la veille de l'expérience, dans des morceaux de tube à essai de 24 mm. de diamètre, chaque tube contenant 7 g. à 7,5 g. de sel; les tubes ont séjourné dans une étuve à 120°—130° pendant 12 heures au moins. Après refroidissement au dessiccateur, chaque tube est fermé par un bouchon en caoutchouc, puis taré. On le place ensuite dans un vase de d'Arsonval fermé par un bouchon portant un thermomètre sensible. Ayant observé la marche de la température de l'eau, on enlève rapidement le bouchon *o* au début de la onzième minute, on introduit dans l'orifice une « manche » constituée par un cylindre de papier glacé descendant presque au niveau du liquide, puis on saisit rapidement le tube à CLK dans son vase de d'Arsonval, en le protégeant du réchauffement par une bande de molleton et on verse son contenu dans le calorimètre; on replace ensuite le bouchon *o*; on note en même temps la température t_2 du sel. Ces opérations ont une durée sensiblement égale à une minute. On agite alors l'eau du calorimètre en notant sa température de minute en minute; la dissolution demande un temps d'autant plus court que l'agitation est plus vive, ce temps a varié de trois à dix minutes; nous reviendrons sur ce point en discutant les résultats de nos mesures. Après avoir observé le minimum de température, on suit encore la marche généralement ascendante du thermomètre pendant dix minutes pour en déduire la correction à faire subir à l'abaissement brut. L'expérience terminée, on reporte le tube à CLK sur la balance pour avoir le poids du sel introduit dans le calorimètre.

Exemple : ESSAI 478 (calorimètre I), 17 janvier 1931.

Période préliminaire

Minute		
0.....	$t=18^{\circ}870$	Variation moyenne
1.....	18°880	
2.....	18°884	
3.....	18°890	
4.....	18°894	
5.....	18°900	introduction de CLK à 19°50
6.....	18°900	
Dissolution du sel	7.....	
	8.....	
	9.....	
	16°934	(minimum)

Période finale

10.....	$t=16^{\circ}942$	Variation moyenne
11.....	16°958	
12.....	16°976	
13.....	16°988	
14.....	17°000	
15.....	17°016	0,060—,942 9 = 0°0131
16.....	17°028	
17.....	17°040	
18.....	17°052	
19.....	17°060	

Masse de CLK : $m_2=7,2249$ g., soit 0,09685 mols ;

Masse d'eau : $m_1=200,19$ g., soit 11,122 mols (114,8 mol p. mol CLK)

Abaissement brut de température :

	18,900—16,934=	1°966
Correction pour la minute	5—6	0,0050
—	7—9 : $2 \times 0,0131 =$	0°0262
—	6—7	0,0081
Abaissement corrigé :		<u>2°005.</u>

Pour le calcul des corrections, nous utilisons le procédé simple employé dans la pratique courante de la calorimétrie ; nous appliquons à chaque minute la correction trouvée dans la période finale, pourvu que la température moyenne de cette minute diffère de moins de 1° de la température du minimum ; si la température moyenne dans une minute diffère de plus de 1° et de moins de 2° de la température du minimum, la correction appliquée se déduit du taux de variation dans la période finale en le diminuant de 0°005.

Chaleurs absorbées :

par CLK, de 19°50 à 18°90 (chaleur spécifique, $c_2 = 0,1661$)

$$0,1661 \times 7,225 \times 0,60 = \quad \quad \quad 0,72$$

dissolution à 18°90 ($L=4233$ cal. d'après P. MONDAIN-MONVAL)

$$4,233 \times 96,85 = \quad \quad \quad 409,97$$

Total 409,25 cal.

Capacité calorifique totale :

$$409,25 : 2,005 = \quad \quad \quad 204,11 \text{ cal. / degré.}$$

Capacité calorifique du liquide :

$$0,954 \times 207,4 = \quad \quad \quad 197,86$$

Capacité calorifique du calorimètre 6,25 cal. / degré.

Les nombreux essais effectués pour l'étalonnage de nos calorimètres à dissolution ont toujours donné des capacités calorifiques μ inférieures aux valeurs calculées :

Calorimètre	Capacité calorifique calculée	Numéros des essais et capacité calorifique trouvée.										
		1	2	3					4	5		
I.	8,49	5,5	5,9	5,4					10,6	6,3		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
II.	8,57	4,0	3,8	4,0	7,1	4,0	2,2	1,3	3,3	3,4	3,3	5,0

Pour trouver la raison de ces écarts, nous avons examiné systématiquement les causes possibles d'erreur.

1° Incertitude sur la chaleur de dissolution du chlorure de potassium : dans les essais 1, 2 et 3, la concentration de la solution finale se trouve dans les limites adoptées par MONDAIN-MONVAL et la chaleur de dissolution introduite dans le calcul est déduite de

ses résultats. Dans les essais II-4 et II-5, nous avons utilisé les données de BERTHELOT ; l'écart conserve le même sens.

2° Nous avons supposé que les gaz dissous dans l'eau pouvaient, en se dégageant pendant la dissolution du sel, influencer sur l'effet thermique du phénomène ; dans les essais II-6 et II-7, nous avons employé de l'eau distillée fraîchement bouillie ; les nombres obtenus ne sont pas meilleurs que les précédents.

3° Après cela, on devait constater que les chiffres donnés par le calorimètre II étaient sensiblement inférieurs à ceux donnés par le calorimètre I ; les thermomètres pouvaient être la cause de cette différence ; aussi, le calorimètre II est muni du thermomètre n° 9078 pour les essais 8 et 9 ; les résultats ne permettent pas d'incriminer les thermomètres.

4° Le chlorure de potassium placé dans le tube à essai pour la dessiccation pouvait ne pas être parfaitement deshydraté ; pour les essais 10 et 11, on l'étale en couche mince pendant le séjour à l'étuve et on l'introduit encore chaud dans les tubes à essais maintenus à 120°-130° dans le même temps. Ces précautions restent sans effet, comme le montrent les essais I-4 et I-5.

5° Restait l'influence de l'agitation ; par construction l'agitateur du calorimètre II tournait sensiblement plus vite que celui du calorimètre I ; les essais II-12 et II-13 (thermomètre n° 9078) furent effectués en agitant très doucement, ce qui se traduisit par une dissolution plus pénible du sel, le minimum de température ne fut atteint qu'après 10 ou 11 minutes. De ce fait, la capacité calorifique du calorimètre II se trouva du même ordre de grandeur que celle du calorimètre I.

Valeur moyenne de la masse en eau des calorimètres. — Du tableau des résultats trouvés, conservons ceux donnés par le calorimètre I et par le calorimètre II avec agitation lente (essais 12 et 13) ; nous obtenons la suite

5,4 5,5 5,6 5,9 6,3 6,4 10,6.

Écartons la dernière valeur qui paraît anormale ; la moyenne de μ fournie par l'expérience de place entre 5,6 et 5,9.

Calcul de la chaleur de dissolution du chlorure de potassium. — Les deux essais correspondants, I-2 et II-12, sont donc les plus dignes de confiance. Sur ces essais, nous calculerons la chaleur de dissolution L du chlorure de potassium ; l'équation (1) résolue par rapport à L devient :

$$L = \frac{[\mu + (m_1 + m_2)c](t_1 - t) - m_2 c_2 (t_1 - t_2)}{m_2 / M_2} \quad (1')$$

Nous prendrons pour μ les nombres calculés avec les chaleurs spécifiques des matériaux.

ESSAI I-2.

$\mu = 8,49$, $m_1 = 200,19$ g, $m_2 = 6,7561$ g
 $t_1 = 18^{\circ}304$, $t_2 = 16^{\circ}20$, $t_1 - t = 1^{\circ}902$ (corr.)
 $c_2 = 0,1661$, $c = 0,957$

Il vient :

$$L = \frac{(8,49 + 206,95 \times 0,957)1,902 - 6,756 \times 0,1661 \times 2,10}{0,09056} = 4.310 \text{ cal.}$$

La formule de BERTHELOT donne 4.270 cal, à 18°30 ;
celle de MONDAIN-MONVAL, 4.260 cal.

ESSAI II-12. — (Thermomètre n° 9078.)

$$\begin{aligned} \mu &= 8,65, & m_1 &= 200,19 \text{ g}, & m_2 &= 7,4840 \text{ g} \\ t_1 &= 18^{\circ}350, & t_2 &= 15^{\circ}90, & t_1 - t &= 2^{\circ}113 \text{ (corr.)} \\ c_2 &= 0,1661, & c &= 0,953 \end{aligned}$$

$$L = \frac{(8,65 + 207,67 \times 0,953)2,113 - 7,484 \times 0,1661 \times 2,45}{0,10032} = 4.320 \text{ cal.}$$

La formule de BERTHELOT donne 4.270 cal. à 18°35 ;
celle de MONDAIN-MONVAL, 4.260 cal.

Influence des erreurs expérimentales sur la valeur de L. — En différenciant totalement l'expression de L, on trouve :

$$\begin{aligned} dL &= \frac{t_1 - t}{m_2/M_2} d\mu + \frac{c(t_1 - t)}{m_2/M_2} dm_1 \\ &+ \left[\frac{c(t_1 - t) - c_2(t_1 - t_2)}{m_2/M_2} - \frac{L}{m_2/M_2} \right] dm_2 \\ &+ \frac{\mu(m_1 + m_2)c - m_2c_2}{m_2/M_2} dt_1 + \frac{m_2c_2}{m_2/M_2} dt_2 \\ &- \frac{\mu + (m_1 + m_2)c}{m_2/M_2} dt \\ &+ \frac{(m_1 + m_2)(t_1 - t)}{m_2/M_2} dc - \frac{m_2(t_1 - t_2)}{m_2/M_2} dc_2. \end{aligned}$$

Nous calculerons le maximum de l'erreur possible sur L d'après l'essai II-12.

A. *Erreurs sur les masses.*

1° Masse en eau du calorimètre. — Prenons $d\mu = 3$

$$(dL) = 63 \text{ cal.}$$

2° Masse du solvant. — Nous avons admis $dm_1 = 0,12 \text{ g.}$

$$(dL) = 3 \text{ cal.}$$

3° Masse du sel. — Prenons $dm_2 = 0,0005 \text{ g.}$

$$(dL) \text{ négligeable.}$$

B. *Erreurs sur les températures.*

1° Température initiale de l'eau. — Soit $dt_1 = 0^{\circ}0005$

$$(dL) = 10 \text{ cal.}$$

2° Température finale (minimum). — Soit $dt = 0^{\circ}002$

$$(dL) = 2 \text{ cal.}$$

3° Température du sel. — Soit $dt_2 = 0^{\circ}1$

$$(dL) = 1 \text{ cal.}$$

C. Erreurs sur les chaleurs spécifiques.

1° Chaleur spécifique du sel. — Avec $dc_2=0,001$, on trouve : (dL) négligeable.

2° Chaleur spécifique de la solution. — Admettons $dc=0,01$, $(dL)=44$ cal.

Nous évaluerons aussi l'erreur qui proviendrait d'un défaut d'étalonnage du thermomètre calorimétrique ; l'abaissement observé t_1-t devrait être multiplié par un coefficient x à déterminer on aurait :

$$L = \frac{[\mu + (m_1 + m_2)c] (t_1 - t)x \dots}{m_2/M_2},$$

$$d'ou : \quad dL = \frac{[\mu + (m_1 + m_2)c] (t_1 - t) dx}{m_2/M_2}.$$

Avec $dx=0,005$, on aurait :

$$(dL)=22 \text{ cal.}$$

En résumé, l'erreur maxima sur L avec les méthodes courantes de la calorimétrie est :

$$dL=63+3+10+1+44+22=154 \text{ cal.}$$

L'écart de nos résultats entre eux et avec ceux de BERTHELOT et de MONDAIN-MONVAL est bien inférieur à cette limite. Nous reconnaissons néanmoins qu'ils présentent une erreur systématique se manifestant par les valeurs inférieures trouvées pour la masse en eau de nos calorimètres et les nombres légèrement supérieurs aux valeurs admises pour la chaleur de dissolution du chlorure de potassium.

Nos expériences n'ayant pas pour but de reviser les données sur la chaleur de dissolution du chlorure de potassium, nous adopterons la valeur empirique de la masse en eau μ de nos calorimètres qui se déduit des essais précédents, soit en nombre rond, 6 calories. Il est possible que le vase en laiton, dont la capacité calorifique est le terme prépondérant dans la somme μ , ne soit pas, dans toute son épaisseur, à la température du liquide qu'il contient. Par là, on peut estimer de quelle importance est l'emploi de récipients calorimétriques très minces dans les recherches de haute précision.

Détermination de la chaleur spécifique d'une solution. — Nous avons eu recours à la méthode recommandée par BERTHELOT (*loc. cit.*, p. 175) basée sur le principe des mélanges. La solution étudiée est placée dans une bouteille en laiton, préalablement tarée, cette bouteille est fermée par un bouchon de liège traversé par un thermomètre à tige très fine, graduée en cinquièmes de degré. On porte la solution à une température convenable en la chauffant dans un bain d'air constitué par un becherglas de forme haute, ayant un diamètre légèrement supérieur à celui de la bouteille ; le becherglas est posé sur une toile métallique avec rondelle d'amiante que l'on chauffe par une petite flamme de brûleur à gaz. La température cherchée ayant été dépassée de quelques degrés, on éloigne le brûleur et on laisse refroidir la bouteille en l'agitant de temps en temps.

D'autre part, on a équipé un calorimètre de BERTHELOT en mettant dans le vase calorimétrique un volume d'eau connu. Lorsque la température de la bouteille est très voisine du point que l'on a choisi comme température initiale, on agite l'eau du calorimètre, on note sa température ; on agite une dernière fois la bouteille, on lit l'indication de son thermomètre et on la plonge brusquement dans l'eau du calorimètre. Le thermomètre de la bouteille sert maintenant à agiter le système complet ; on suit à la manière habituelle la marche de chacun des deux thermomètres et lorsque leurs indications ne diffèrent plus que de 0°5 environ, l'expérience peut être arrêtée. On retire la bouteille du calorimètre, et on suit encore la variation de température de celui-ci afin d'avoir les éléments nécessaires pour le calcul de la correction pendant l'expérience proprement dite.

La solution contenue dans la bouteille peut servir à de nouvelles expériences en la reportant chaque fois à une température convenable. Nous avons ainsi déterminé les chaleurs spécifiques de nos solutions dans deux ou trois intervalles de température pour avoir la loi de variation de c avec la température. Entre chaque détermination, on porte la bouteille sur la balance pour observer la perte de poids de la solution qui peut se produire par évaporation ; cette perte n'a jamais dépassé 0,1 gramme, elle est en moyenne 30 mg.

Calorimètre. — Nous avons utilisé un calorimètre de BERTHELOT, le vase calorimétrique était en laiton :

Diamètre, 89 mm.	Masse, 137 gr.
Hauteur, 112 —	Contenance, 700 cm ³ .

La température était repérée sur un thermomètre BAUDIN ; de 8° à 19°, nous avons utilisé les thermomètres nos 9077 ou 9078 déjà décrits et de 18° à 29°, les thermomètres nos 9079 ou 9080, de la même série.

Dans chaque expérience, le volume d'eau introduit dans le calorimètre était de 450 cm³, on le mesurait dans deux fioles jaugées, de 250 et 200 cm³ respectivement, étalonnées par plusieurs pesées ; les résultats bruts étaient ensuite corrigés de la poussée de l'air.

Bouteilles. — Nous donnons leurs dimensions sur le croquis ci-contre (fig. 18) ; leur contenance totale était 165 cm³ (au goulot) et leur masse, 63 grammes environ. Dans nos essais, la bouteille recevait 110 à 120 cm³ de la solution étudiée.

Le thermomètre donnant la température de la solution était un thermomètre de précision (n° 250.546) sortant des ateliers de la Société des Usines chimiques Rhône-Poulenc à Paris :

Tige	diamètre	4 mm.
	longueur totale.....	450 mm.
	longueur d'un degré..	3,2 mm.
	hauteur.....	16,5 mm.
Réservoir	distance du zéro au	
	niveau moyen du	
	réservoir	90 mm.

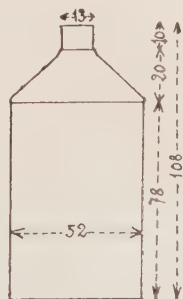


FIG. 18.

La capacité calorifique de la partie immergée a été prise égale à 0,29 calorie.

Ce thermomètre a été comparé à un thermomètre-étalon BAUDIN n° 16.959, pourvu d'un certificat d'étalonnage du Bureau international des Poids et Mesures. Cette comparaison a donné les résultats suivants :

Thermomètre n° 250.456. Lectures	Thermomètre étalon n° 16.959 Températures à l'échelle au mercure	Corrections.
14,43	14,489	+0,06
18,92	18,984	0,06
24,81	24,852	0,04
26,74	26,769	0,03
30,68	30,718	0,04
35,26	35,330	0,07
40,18	40,323	0,14
46,90	47,067	0,17
53,52	53,726	0,21
58,58	58,861	0,28

Aux températures élevées, la correction trouvée est de l'ordre de grandeur de la correction de la colonne émergente. Le graphique obtenu en portant en abscisses les températures lues et en ordonnées les corrections correspondantes a été utilisé pour corriger la différence de température θ_2 observée au cours de chaque expérience.

Calcul des chaleurs spécifiques. — Soient :

μ_1 , la capacité calorifique du vase et du thermomètre calorimétriques ;

μ_2 , la capacité calorifique de la bouteille et de son thermomètre ;

M_1 , la masse d'eau contenue dans le calorimètre ;

M_2 , la masse de solution contenue dans la bouteille ;

θ_1 , la variation de température observée dans le calorimètre, à laquelle on a fait subir la correction nécessitée par les pertes de chaleur ;

θ_2 , la variation de la température de la bouteille et de son contenu.

La chaleur spécifique c de la solution est donnée par l'équation

$$(\mu_1 + M_1) \theta_1 = (\mu_2 + M_2 c) \theta_2 ;$$

on en tire :

$$c = \frac{(\mu_1 + M_1) \theta_1 / \theta_2 - \mu_2}{M_2} ,$$

Le résultat trouvé représente la chaleur spécifique *moyenne* de la solution entre les températures extrêmes t et t' dont la différence est θ_2 :

$$t' - t = \theta_2$$

Soit $q_{t'}$ la chaleur totale qu'il faut fournir à un gramme de la solution pour l'échauffer de t à t' ; on a :

$$q_{t'} = q_0^{t'} - q_0^t.$$

On pourra représenter q_0^t par une expression de la forme

$$q_0^t = at + bt^2,$$

par suite,

$$q_0^t = a(t - t') + b(t'^2 - t^2).$$

La chaleur spécifique moyenne entre t et t' est :

$$c_{tt'} = \frac{q_{t'}}{t' - t} = a + b(t' + t).$$

Lorsque t' diffère infiniment peu de t , la formule donne la chaleur spécifique *vraie* c_t de la solution à t^0 :

$$c_t = a + 2bt$$

Il en résulte que si l'on représente par une formule à deux termes la chaleur spécifique d'une solution, sa chaleur spécifique moyenne entre t et t' est aussi sa chaleur spécifique vraie à une température τ définie par

$$\tau = \frac{t + t'}{2}$$

Exemple. — Chaleur spécifique d'une solution toluénique d'acide benzoïque.

ESSAI 507. — 24 février 1931.

Solution n° 2 (v. ci-après) : 99,11 grammes.

Correction pour la poussée de l'air 0,13 —

$M_2 = 99,24$ —

Calorimètre :

1^o Période préliminaire. — Température de l'enceinte : 11°59.
Température du thermomètre calorimétrique (BAUDIN n° 9077) :

Minutes :	0	1	2	3	4	5
	10,520	,524	,528	,534	,540	,544

Variation moyenne : 0°0048 par minute.

2° *Expérience calorimétrique.* — Température de l'enceinte, 11°78.

Minutes	Thermomètre de la bouteille (n° 250.546)	Thermomètre calorimétrique
0	43°98	10°606
1	»	»
2	24,00	13,050
3	18,36	13,400
4	15,70	13,556
5	14,66	13,626
6	14,14	13,552
7	13,92	13,668

3° *Période subséquente.* — Température de l'enceinte : 11°88.

Minutes :	9	10	11	12	13	14
	13,672	,672	,672	,670	,666	,662

Variation moyenne : 0°0020 par minute.

Calculs. — La température initiale lue 43°98 correspond à 74°13 à l'échelle du thermomètre-étalon au mercure ; les températures afférentes aux minutes 6 et 7 correspondent respectivement à 14°21 et à 13°99.

Abaissement de température de la solution :

entre les minutes 0 et 6.....	44,13—14,21=29°92=θ ₂
— — 0 et 7.....	44,13—13,99=30°14=θ' ₂

Variations brutes de température au calorimètre : entre les minutes 0 et 6 : 3°046 ; entre les minutes 0 et 7 : 3°062.

correction pour les minutes 2 à 4	+0,0080
— pour la minute 1 à 2	0,0000
— pour la minute 0 à 1	—0,0048
	+0,0032
correction pour les minutes 2 à 5	+0,0100
— pour la minute 1 à 2	0,0000
— pour la minute 0 à 1	—0,0048
	+0,0052

Variations corrigées : θ₁=3°049 ; θ'₁=3°067.

$$\frac{\theta_1}{\theta_2}=0,1019 \quad , \quad \frac{\theta'_1}{\theta'_2}=0,1017, \text{ moyenne : } 0,1018.$$

Masse en eau du calorimètre contenant 450 cm³ d'eau :

$$\mu_1 + M_1 = 464,68 \text{ g.}$$

Masse en eau de la bouteille avec son thermomètre : μ₂=6,29 g.

d'où
$$c = \frac{464,68 \times 0,1018 - 6,29}{99,24} = 0,413.$$

Les méthodes calorimétriques que l'on vient d'exposer ont été appliquées en premier lieu aux solutions d'acide benzoïque dans le toluène. La courbe d'équilibre de ce système est connue, en effet, d'une manière suffisamment précise et, comme je l'ai démontré au chapitre VI, elle est le prototype de toutes les courbes de solubilité des acides benzoïques substitués dans les différents solvants employés. Par suite, il importait de déterminer l'allure de ce système au point de vue thermodynamique et, en particulier, de mesurer l'effet thermique accompagnant la dissolution de l'acide benzoïque dans le toluène.

Rien n'empêche ensuite de multiplier les expériences qui fourniront les données correspondantes pour tous les autres systèmes. Ceux-ci ne nous ont révélé, au point de vue statique, aucune anomalie notable. En conséquence, nous nous sommes contentés d'étendre nos mesures de chaleurs de dissolution au système acide benzoïque + *p*-chlorotoluène; le choix de ce solvant nous a été inspiré par sa volatilité minima; en effet, parmi les huit solvants hydrocarbonés ou chlorés, c'est celui dont le point d'ébullition est le plus élevé.

B. SYSTÈME : ACIDE BENZOÏQUE + TOLUÈNE.

Chaleurs spécifiques des solutions. — Nous avons préparé des solutions à quatre concentrations différentes en pesant dans des fioles coniques à bouchon rodé, préalablement tarées, des masses convenables d'acide benzoïque et de toluène. La dissolution s'opère en moins de vingt-quatre heures pour la solution la plus concentrée moyennant une faible agitation à laquelle on la soumet de temps en temps.

Au moment d'une expérience calorimétrique, on agite vigoureusement la solution à étudier; à l'aide d'une pipette, on en prélève rapidement 100 à 110 cm³ que l'on introduit dans la bouteille en laiton et on applique le mode opératoire décrit plus haut.

Solution n° 1. — Concentration en acide benzoïque :
3,217 grammes pour 100 g. de toluène.

Températures extrêmes		Température moyenne	Chaleur spécifique.
<i>t</i>	<i>t'</i>	τ	$c\tau$
13,23	43,20	28,22	0,413
23,56	53,73	38,65	0,420

Solution n° 2. — Concentration en acide benzoïque : 4,153 %.

<i>t</i>	<i>t'</i>	τ	$c\tau$
14,10	44,13	29,12	0,413
24,60	50,85	37,73	0,413

Solution n° 3. — Concentration en acide benzoïque : 5,077 %.

Températures extrêmes		Température moyenne	Chaleur spécifique
t	t'	τ	c_{τ}
13,12	44,19	28,66	0,409
23,74	53,85	38,80	0,419

Solution n° 4. — Concentration en acide benzoïque : 6,050 %.

t	t'	τ	c_{τ}
14,17	43,89	29,03	0,413
23,94	53,28	38,61	0,416

Comparaison avec la chaleur spécifique du toluène. — On trouve dans les *Physikalisch-chemische Tabellen* de LANDOLT et BÖRNSTEIN (4. Aufl., Springer, Berlin, 1912) différentes valeurs de la chaleur spécifique du toluène. Les résultats de SCHIFF peuvent être représentés par la formule

$$c_0 t = 0,38350 + 0,000509 t$$

exprimant la chaleur spécifique moyenne entre 0° et t° , ou bien par la formule

$$\begin{aligned} c_t &= 0,38350 + 2, \times 0,000509 t \\ &= 0,38350 + 0,001018 t \end{aligned}$$

pour la chaleur spécifique vraie à t° .

Ces formules représentent bien le nombre obtenu par FORCH.

$$c_{18} = 0,402 \text{ (trouvé), } 0,4017 \text{ (calculé);}$$

il en est de même de la chaleur spécifique moyenne donnée par PÉROT,

$$c_{19}^{58} = 0,423 \text{ (trouvé), } 0,4227 \text{ (calculé).}$$

La chaleur spécifique c_{20} de TIMOFEJEV est supérieure à celle donnée par la formule

$$c_{20} = 0,412 \text{ (trouvé) au lieu de } 0,4039 \text{ (calculé).}$$

Calculons les chaleurs spécifiques vraies du toluène aux températures 29° et 38° qui sont les températures moyennes de nos essais. Nous avons :

$$\begin{aligned} c_{29} &= 0,4130 \\ c_{38} &= 0,4222 \end{aligned}$$

Les tableaux précédents montrent qu'à 29° la chaleur spécifique des solutions toluéniques est égale à la chaleur spécifique du toluène à la même température ; sur les quatre résultats expérimentaux, un seul s'écarte du nombre calculé et la différence, — 0,004 —, est certainement de l'ordre des erreurs d'expérience. A 38° , l'accord est moins bon, on peut dire que les chaleurs spécifiques des solutions toluéniques sont légèrement inférieures à celle du toluène pur ; mais l'influence de la concentration est inappréciable, à la précision de la méthode. Le nombre moyen, $c_{38} = 0,418$ diffère du nombre

calculé de l'erreur admissible ; les irrégularités des résultats inscrits aux tableaux peuvent provenir de l'incertitude plus grande sur la température de la solution au moment où l'on immerge la bouteille dans le calorimètre.

En conséquence, nous regardons comme établie par l'expérience la règle suivante ; la *chaleur spécifique d'une solution toluénique d'acide benzoïque* est égale à la *chaleur spécifique du toluène* (approximation, 1 %) ⁵⁶.

Il est intéressant de calculer encore la valeur de la chaleur spécifique d'une solution toluénique d'acide benzoïque telle que la fournirait la règle des mélanges, c'est-à-dire en admettant que la capacité calorifique est une propriété additive.

Des données d'ANDREWS, LYNN et JOHNSTON ³⁴, on déduit facilement l'expression suivante de la chaleur spécifique de l'acide benzoïque

$$c_t' = 0,2918 + 0,00025(t + t')$$

La chaleur spécifique vraie est :

$$\begin{cases} \text{à } t=29^{\circ}, & c_{29} = 0,2918 + 2 \times 0,00025 \times 29 = 0,3063 \\ \text{à } t=38^{\circ}, & c_{38} = = 0,3108 \end{cases}$$

Pour la solution n° 3, on aurait à 29°,

capacité calorifique de 100 grammes de toluène :

$$0,4130 \times 100 = 41,30 \text{ cal./degré ;}$$

capacité calorifique de 5,077 grammes d'acide benzoïque :

$$0,3063 \times 5,077 = 1,77 \text{ cal./degré ;}$$

capacité calorifique totale de 105,1 g. de solution :

$$43,07 \text{ cal. degré ;}$$

d'où, chaleur spécifique à 29° :

$$c_{29} = \frac{43,07}{105,1} = 0,4098$$

Ainsi la règle que nous avons énoncée équivaut, à l'approximation de la méthode expérimentale, à la loi additive, mais celle-ci donnerait évidemment des nombres légèrement inférieurs puisque la chaleur spécifique de l'acide benzoïque est plus petite que celle du toluène.

Chaleur de dissolution de l'acide benzoïque. — Nous nous sommes proposés d'évaluer la chaleur limite de dissolution, c'est-à-dire la chaleur mise en jeu par la dissolution de l'unité de masse de l'acide benzoïque dans une quantité infiniment grande d'une solution toluénique de concentration infiniment voisine de la saturation. Cette grandeur s'introduit dans l'équation différentielle de la courbe de solubilité lorsqu'on cherche à l'établir, comme l'a fait SCHRÖDER, en appliquant les deux principes de thermodynamique à la dissolution ; dans le cas d'une solution idéale, elle se confond avec la chaleur de fusion du constituant cristallisé puisque la définition de la solution idéale entraîne ce corollaire, que le mélange de ce constituant pris à l'état liquide (sursolu) avec le solvant aurait un effet thermique nul.

La détermination de la chaleur-limite de dissolution ne peut se faire que d'une manière empirique, en mesurant les chaleurs mises en jeu dans la formation de solutions de plus en plus concentrées ; on obtient ainsi une suite de chaleurs *intégrales* ou *totales* de dissolution ; par extrapolation, on en déduit la chaleur intégrale de dissolution pour la solution saturée. La loi de variation de la chaleur intégrale de dissolution fournira ensuite, par un calcul approché, la chaleur-limite. Un procédé plus direct consiste à dissoudre le constituant cristallisé dans une solution assez concentrée, la chaleur mise en jeu permet de se rendre compte de la grandeur relative de la chaleur limite.

Les essais préliminaires sur le système : acide benzoïque + toluène nous ont appris que la chaleur intégrale de dissolution de l'acide variait très lentement avec la concentration ; les accroissements observés sont à peine plus grands que l'erreur maxima des expériences. Nous avons donc effectué deux séries de mesures, caractérisées par la température initiale à laquelle débute la dissolution ; cette température était voisine de 18° dans la première série, et de 26° dans la seconde série. Les résultats nous permettaient d'évaluer le coefficient de température de la chaleur de dissolution. La série à 18° comportait la formation de deux solutions de concentrations différentes à partir du toluène pur et d'une troisième solution à partir d'une solution d'acide benzoïque. Dans la série à 25°, nous sommes toujours partis du toluène pur.

Au point de vue expérimental, il faut signaler que la dissolution d'une masse d'acide benzoïque de 6 à 10 grammes dans 200 cm³ de toluène est pratiquement complète en six minutes à 18°, tandis que, à 25°, elle s'effectue en deux ou trois minutes. L'acide benzoïque avait été préalablement broyé au mortier et tamisé au tamis 100 ; pour les essais de dissolution dans une solution toluénique, l'échantillon a été préparé par passage au tamis 140. Les échantillons tamisés ont été conservés dans le vide en présence d'anhydride phosphorique pendant huit jours.

RÉSULTATS.

Température initiale	Concentration initiale	Concentration finale	Chaleur de dissolution par mol. acide benzoïque
	p. % g. toluène		calories
18°	0	3,51	—2.940
—	0	3,45	2.970
			moy. 2.960
—	0	5,21	2.760
—	0	5,24	2.800
			moy. 2.780
—	4,80	7,47	2.830
25°	0	3,56	3.120
—	0	3,50	3.100
			moy. 3.110
—	0	5,26	3.060
—	0	5,22	3.050
			moy. 3.060

Remarquons que la concentration de la solution toluénique saturée d'acide benzoïque à 18° est :

en fraction moléculaire $\gamma=5,81\%$
ou $c=7,84\%$ g. de toluène.

Discussion. — L'influence de la température sur la chaleur totale de dissolution est assez appréciable ; la dissolution absorbe une quantité de chaleur croissante à température croissante. L'accroissement moyen par degré serait de 26 calories pour la chaleur totale de dissolution relative à la concentration de 3,5 % et de 10 calories pour la concentration de 5,2 %. Il ne faut pas oublier que ces nombres sont à la limite des erreurs d'expérience.

La chaleur totale de dissolution est une fonction décroissante de la concentration finale. Mais si l'on ajoute de l'acide benzoïque à une solution pour faire passer de 4,8 % à 7,5 %, ce qui l'amène très près de la saturation, la chaleur de dissolution rapportée à la molécule-gramme d'acide benzoïque, — 2.830 cal., est égale, dans la limite des erreurs possibles à la chaleur intégrale pour la concentration finale de 5,2 %, — 2.780 cal. On peut donc prendre, en nombre rond, — 2.800 cal. pour la chaleur limite de dissolution de l'acide benzoïque dans le toluène à 18° C. Nous adopterons donc, pour la chaleur-limite de dissolution de l'acide benzoïque dans le toluène, les nombres :

	Par molécule-gramme $C^6H^5CO^2H$	Par gramme
à 18°C	—2.800 cal.	—23,0 cal.
à 25°	—3.060	—24,3

Comparaison avec la chaleur latente de fusion. — Les mesures d'ANDREWS, LYNN et JOHNSTON ³⁴ concernant la chaleur d'échauffement de l'acide benzoïque entre 55° et 240° sont résumées dans les formules suivantes :

$$Q_s = -727 + 35,60t + 0,030t^2,$$

$$Q_l = 1191 + 51,77t + 0,047t^2;$$

elles expriment la quantité de chaleur à fournir à la molécule-gramme d'acide benzoïque pour élever sa température de 20°1 à t° , soit en le laissant à l'état solide (Q_s), soit en l'amenant à l'état liquide (Q_l). Par soustraction, on en déduit une expression de la chaleur moléculaire de fusion à t° :

$$Q_l - Q_s = ML = 1918 + 16,17t + 0,017t^2.$$

Quoique nos températures de dissolution, 18° et 25°, soient en dehors de l'intervalle dans lequel cette formule s'applique, nous pouvons extrapoler les valeurs de la chaleur latente à ces températures ; nous obtenons :

$$ML_{18} = 2.215 \text{ cal.} \quad \text{et} \quad ML_{25} = 2233 \text{ cal.}$$

$$\text{d'où} \quad L_{18} = 18,2 \text{ cal.} \quad \text{et} \quad L_{25} = 18,3 \text{ cal.}$$

Les chaleurs-limites de dissolution sont nettement supérieures à ces chaleurs latentes.

Les solutions toluéniques d'acide benzoïque sont-elles des solutions idéales? — Une solution idéale satisfait à l'équation différentielle :

$$\frac{d \log N_2}{d (1/T)} = \frac{L}{R},$$

ou, si l'on emploie les logarithmes vulgaires,

$$\frac{d \log N_2}{d (1/T)} = 0,4343 \frac{L}{R} = 0,219L \text{ (chap. III, p. 27).}$$

Entre les variables $x=1/T$, $y=\log \gamma$ ($\gamma=100N_2$), nous avons trouvé une relation linéaire dans l'intervalle de température (0° , 32°) ; le coefficient angulaire de la droite représentative de la solubilité était :

$$a = \frac{dy}{dx} = 1363.$$

Or,

$$a = 0,219L,$$

la chaleur de dissolution calculée en supposant la solution idéale serait donc

$$L = \frac{1363}{0,219} = 6.220 \text{ cal.}$$

elle est donc absolument différente du résultat expérimental et l'on devrait conclure que les solutions toluéniques d'acide benzoïque ne suivent pas la loi des solutions idéales.

Mais nous avons constaté que ces solutions renfermaient les molécules doubles $(C^6H^3CO^2H)^2$. Avec les nouvelles fractions moléculaires, nous avons construit une courbe de solubilité T_2 (fig. 16) dont la pente était presque la même que celle de la droite T_1 obtenue sans tenir compte de l'association. Lorsque l'acide benzoïque cristallisé se dissout dans le toluène, ce sont les molécules doubles qui se dispersent dans le solvant ; la chaleur de dissolution correspondante est :

$$L_{\text{obs}} = 2.800 \times 2 = 5.600 \text{ cal.}$$

d'après l'expérience. D'autre part, nous avons calculé la pente moyenne de la courbe de solubilité T_2 entre 13° et 25°

$$a = 1480 \text{ (p. 113).}$$

On en déduit :

$$L_{\text{calc}} = \frac{1.480}{0,219} = 6.850 \text{ cal.}$$

Les deux nombres sont beaucoup plus rapprochés et, s'il subsiste encore un écart sensible, la solution toluénique d'acide benzoïque paraît néanmoins plus voisine d'une solution idéale qu'on pourrait le croire d'après les valeurs obtenues à partir de la masse moléculaire théorique de l'acide benzoïque.

Dans cette voie, nous rencontrons d'autres vérifications intéressantes. Ainsi l'expérience montre que la chaleur de dissolution est une fonction croissante de la température ; or, la courbe de solubilité T_2 , concave du côté des concentrations croissantes, doit devenir de plus en plus rapidement ascendante. La comparaison

peut être poussée jusqu'au point de fusion de l'acide benzoïque ; la pente calculée entre 110° et 121°9 est :

$$a=1850 ;$$

on en tire :

$$L_{\text{calc}} = \frac{1.850}{0,219} = 8.450 \text{ cal.}$$

ANDREWS, LYNN et JOHNSTON³⁴, par la mesure des chaleurs d'échauffement de l'acide benzoïque entre 55° et 200° obtiennent 4.140 calories pour sa chaleur moléculaire de fusion à 121°9, soit

$$L_{\text{obs}} = 4140 \times 2 = 8.280 \text{ cal.}$$

pour $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H})^2$.

La différence $L_{\text{obs}} - L_{\text{calc}} = 170 \text{ cal.}$, tout en gardant le même signe (—) qu'à basse température, est bien plus faible. On peut dire qu'aux environs de son point de fusion, l'acide benzoïque forme avec le toluène des solutions idéales. L'écart à la loi idéale s'atténue donc à température croissante.

Mettons en présence de l'acide benzoïque une solution toluénique quasi-saturée aux environs du point de fusion de l'acide ; la dissolution du complexe $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H})^2$ absorbera 8.450 cal. Mais on peut amener d'abord l'acide benzoïque à l'état liquide, il absorbera sa chaleur de fusion, soit 8.280 cal. pour deux mols ; puis la formation du mélange homogène absorbera :

$$8450 - 8280 = 170 \text{ cal.}$$

La chaleur de mélange des deux constituants liquides est donc faiblement négative.

D'après cela, on voit que la loi des solutions idéales doit être appliquée avec les plus grandes précautions. Le plus souvent, l'équation de LE CHATELIER-SCHRÖDER sert à déterminer la solubilité idéale dans un solvant donné d'un corps cristallisé, à une température assez éloignée de son point de fusion ; dans le calcul, on suppose que les masses moléculaires des constituants ont les valeurs usuelles et on adopte pour chaleur de dissolution du solide la valeur de sa chaleur de fusion, en négligeant sa variation en fonction de la température. HILDEBRAND (*loc. cit.*, p. 158) obtient de cette manière une solubilité idéale :

$$N_2 = 0,38,$$

pour l'acide benzoïque, à 25°C, valeur très différente de la solubilité trouvée par SEIDELL dans le toluène, à cette température :

$$N_2 = 0,0828.$$

Nos expériences permettent d'affirmer, au contraire, que les solutions toluéniques d'acide benzoïque sont, à cause de l'association dûment constatée de ses molécules, assez proches de la solution idéale qu'elles réalisent pratiquement aux températures élevées.

C. SYSTÈME : ACIDE BENZOÏQUE + *p*-CHLOROTOLUÈNE.

Les chaleurs de dissolution ont été déterminées de la même manière que pour les solutions toluéniques. Nous avons observé

que l'acide benzoïque se dissout mieux dans le *p*-chlorotoluène que dans le toluène, le temps nécessaire pour que la température minima soit atteinte ne dépassant pas quatre minutes, le solvant étant initialement à 18°. Nous avons mesuré deux chaleurs totales de dissolution pour deux concentrations finales différentes à partir du solvant pur et une chaleur intermédiaire à partir d'une solution moyennement concentrée.

Pour évaluer les chaleurs spécifiques des solutions finales, on prélève à la pipette 100 cm³ du liquide contenu dans le calorimètre à dissolution, à la fin d'une expérience, et on les fait couler dans une bouteille en laiton. Sur cet échantillon, on effectue deux mesures de chaleurs spécifiques dans des intervalles différents de température. Les résultats de ces mesures ont montré que la chaleur spécifique des solutions chlorotoluéniques diffère peu de celle du solvant pur déterminée par KURBATOV⁵⁷.

$$c_t = 0,3165 + 0,000718t.$$

Nous avons donc introduit les valeurs de *c* déduites de cette formule dans le calcul des chaleurs de dissolution.

Résultats.

Température initiale: 19°.

Concentration initiale	Concentration finale	Chaleur de dissolution d'un mol acide benzoïque
% g. <i>p</i> -chlorotoluène		
0	3,55	—3.000 cal.
0	4,85	2.920
4,28	6,47	2.870

Nos déterminations de solubilité dans le *p*-chlorotoluène indiquent que la fraction moléculaire de l'acide benzoïque dans sa solution saturée à 18° serait $\gamma = 6,85$ %, correspondant à une concentration de 7,09 % g. de *p*-chlorotoluène.

Les résultats ci-dessus sont presque identiques à ceux obtenus dans l'étude des solutions toluéniques: on peut admettre que la chaleur-limite de dissolution à 18°C est —2.870 calories par molécule-gramme ou —23,5 cal. par gramme, nombres légèrement supérieurs à ceux trouvés en B. Ainsi l'introduction d'un atome de chlore dans le noyau du toluène ne modifie pas d'une manière appréciable ce qu'on pourrait appeler l'affinité de l'acide benzoïque pour le solvant au sens de la thermochimie classique.

Comme dans le cas des solutions toluéniques, nous comparerons la chaleur de dissolution fournie par l'expérience à la chaleur théorique déduite de la courbe de solubilité. La pente de la courbe C (fig. 16) entre 13°5 et 32°0 est

$$a = 1410$$

$$\text{d'où} \quad I_{\text{calc}} = \frac{1410}{0,219} = 6.440 \text{ cal.}$$

Or, la dissolution réversible de deux molécules d'acide benzoïque absorberait :

$$L_{\text{obs}} = 2.870 \times 2 = 5.740 \text{ cal.}$$

La différence $L_{\text{obs}} - L_{\text{calc}}$ est moindre que pour le toluène ; les solutions chlorotoluéniques sont donc plus proches d'une solution idéale que les premières.

Résumé. — Nous avons réalisé un calorimètre de capacité très réduite pour la mesure des chaleurs de dissolution dans les solvants organiques. L'étalonnage de cet appareil, c'est-à-dire la détermination de sa masse en eau a été effectuée en utilisant la chaleur de dissolution bien connue du chlorure de potassium dans l'eau ; il résulte des expériences que le maximum de l'erreur relative sur une chaleur de dissolution est 1 %.

Nous avons ensuite mesuré les chaleurs de dissolution de l'acide benzoïque dans le toluène et dans le *p*-chlorotoluène à plusieurs concentrations. Avec le premier solvant, nous avons montré que la chaleur spécifique des solutions toluéniques peut être confondue avec celle du toluène. Cette règle semble aussi valable pour les solutions chlorotoluéniques ; mais dans ce cas, elle nécessitera de nouvelles expériences.

La connaissance des courbes de solubilité de l'acide benzoïque et des chaleurs-limites de dissolution correspondantes permet un contrôle très rigoureux de la loi des solutions idéales. Cette vérification complète a été faite par SCHRÖDER ²⁹ lui-même dans le cas des solutions de naphthalène dans le benzène ; mais la plupart des auteurs se contentent de comparer une solubilité mesurée avec la solubilité idéale calculée approximativement à partir de la chaleur de fusion du constituant cristallisé ; leurs conclusions sont très discutables à cause de l'approximation faite et en raison de l'incertitude qui règne souvent sur la grandeur moléculaire de la substance dissoute. Pour les systèmes étudiés, on peut dire que la loi idéale, non applicable à basse température, est de mieux en mieux suivie à mesure que l'on s'approche du point de fusion de l'acide benzoïque.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR LES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

La recherche des relations entre l'isomérisie et la solubilité nous a conduit à étudier un grand nombre de systèmes binaires ; l'emploi des dérivés bisubstitués du benzène — xylènes, chlorotoluènes, — convenablement purifiés est le trait original de la plupart de ces systèmes. Au moyen d'une méthode expérimentale précise, il a été possible de mettre en évidence de petites différences dans les pouvoirs dissolvants et d'affirmer dans plusieurs cas leur égalité rigoureuse.

Des résultats obtenus, on ne peut pas tirer, dans l'état actuel de la question, une loi simple sur le pouvoir dissolvant d'un dérivé du benzène de configuration déterminée ; la structure du corps dissous joue un rôle très important, et ce rôle dépend certainement de la nature des substituants placés aux sommets du noyau benzénique.

Parmi les conclusions qui se dégagent des mesures de solubilité (chap. VII), la plus remarquable est relative à l'effet des substituants Cl et NO² sur le pouvoir dissolvant ; nous avons dit que, dans les solvants chlorés ou nitrés, la solubilité des acides benzoïques substitués était généralement plus élevée que dans les carbures ; il est normal de prendre cette proposition comme point de départ d'une théorie des influences de structure sur la solubilité.

La notion de solution idéale et la formule théorique liant la solubilité et la température ont été utilisées dans la comparaison des solubilités. La forme de cette relation algébrique nous a fourni des courbes de solubilité remarquablement simples, puisqu'on peut toujours les assimiler à des lignes droites aux températures inférieures à 40° ; de plus, ces droites ont une direction telle qu'elles passent non loin du point-limite défini par la température de fusion de chaque acide. HILDEBRAND (*loc. cit.*, p. 155) et LEE WARD⁴⁰ parviennent à la même conclusion pour les solubilités du naphthalène dans une dizaine de solvants de constitutions d'ailleurs très diverses. Guidé par ce résultat, on peut déterminer une loi approchée de variation de la solubilité avec la température, à partir d'une seule valeur de la solubilité.

L'expression de la solubilité par la fraction moléculaire du constituant formant le corps de fond comporte une incertitude : c'est la grandeur moléculaire de chacun des deux constituants. La cryoscopie des acides benzoïques dans le *p*-xylène nous a montré qu'ils existaient en solution à l'état de molécules doubles.

En tenant compte de ce fait, on a constaté que la loi de solubilité de l'acide benzoïque s'écarte peu de la loi des solutions idéales ; la formule de LE CHATELIER-SCHRÖDER renferme la chaleur de dissolution et la mesure expérimentale de celle-ci donne des nombres qui diffèrent, à la température ordinaire, de 20% des valeurs calculées d'après les solubilités.

Il n'est pas sans intérêt de confronter ces résultats avec les théories modernes sur la solubilité. La notion de solution idéale implique, comme on l'a dit, la plus grande analogie entre ses deux constituants ; en particulier, les actions intermoléculaires au sein des phases liquides doivent être identiques, en sorte qu'une molécule transportée du liquide pur dans la solution se trouve soumise aux mêmes forces. Quel critérium possède-t-on de l'égalité des actions intermoléculaires dans un liquide ? HILDEBRAND (*loc. cit.*, p. 69) le trouve dans la *pression interne*. Au point de vue expérimental, la pression interne est mise en évidence par la pression négative à laquelle peut être soumise une colonne liquide sans se rompre par suite de la vaporisation ; l'état liquide se conserve grâce aux forces de cohésion dont la résultante est mesurée d'une façon grossière par la pression négative s'exerçant sur le liquide.

Dans la théorie des fluides, la pression interne apparaît dans les équations caractéristiques du type de celle de VAN DER WAALS

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT.$$

On sait que le terme $\frac{a}{v^2}$ a précisément pour but d'exprimer l'effet des actions intermoléculaires. La thermodynamique fournit une équation générale dont la précédente n'est qu'un cas particulier.

$$p + \left(\frac{\delta U}{\delta v}\right)_T = T \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v.$$

U désignant l'énergie interne de la masse fluide (cf., LEWIS, *loc. cit.*, p. 134). Le premier membre représenterait la pression « thermodynamique », égale à la résultante de la pression interne et de la pression extérieure ; les ordres de grandeur de ces deux termes sont très différents d'après l'expérience et il est permis de prendre comme expression très approchée de la pression interne le second membre

$$p_1 = T \left(\frac{\delta p}{\delta T}\right)_v,$$

dont la valeur est connue, si l'on a déterminé le coefficient de dilatation α et le coefficient de compressibilité K du fluide considéré ; on a :

$$p_1 = T \frac{\alpha}{K}$$

Il existe d'autres procédés d'évaluation de p_1 et, si l'on range différents liquides d'après les valeurs relatives de leur pression

interne, on trouve que les lois des solutions idéales sont d'autant mieux vérifiées que deux liquides sont plus rapprochés dans la liste ainsi obtenue. Malheureusement, tant du côté des solvants que de celui des corps dissous, les données existantes ne permettent pas d'établir une telle classification avec les constituants des systèmes qui viennent d'être étudiés.

D'autre part, HILDEBRAND s'efforce d'expliquer les écarts aux lois des solutions idéales par la polarité des constituants. Une substance est dite polaire lorsque les centres des charges positives et négatives qui entrent dans sa molécule ne coïncident pas; cette molécule est, par suite, un dipôle électrique; il en résulte que les molécules entrant dans la phase liquide doivent être plus énergiquement liées les unes aux autres que si la molécule était rigoureusement neutre au point de vue électrique.

La polarité d'une substance se révèle par les différentes propriétés qui servaient autrefois à caractériser les liquides « normaux » et les liquides « anormaux ». Ces propriétés sont : la constante diélectrique, élevée chez ceux-ci, très faible chez ceux-là, la tension superficielle qui satisfait, ou non, à la règle d'EÖTVÖS suivant que le liquide est normal ou anormal, la chaleur de vaporisation que l'on peut calculer pour un liquide normal au moyen de la formule de TROUTON, tandis qu'elle dépasse de beaucoup cette valeur théorique si le liquide est anormal. La molécule d'un liquide anormal apparaît toujours douée d'une certaine polarité lorsqu'on utilise, pour la représenter, les schémas électroniques des atomes qui la composent. Enfin, on possède aujourd'hui des méthodes expérimentales donnant une idée précise de la polarité d'une molécule (*cf.* DEBYE ⁵⁸); elles fournissent des valeurs assez concordantes du moment électrique de cette molécule.

Il faudra sans doute renoncer, avant peu de temps, à considérer la pression interne et la polarité comme deux notions distinctes. On ne peut plus nier aujourd'hui que toutes les forces intermoléculaires sont d'origine électrique; par suite la cohésion, dont la pression interne est une expression numérique, doit être attribuée aux attractions ou répulsions qui s'exercent entre les charges électriques élémentaires portées par la molécule. Disons que l'on est amené à attribuer le caractère polaire à une molécule dont le moment électrique est mesurable par des méthodes encore peu précises, puisqu'elles ne fournissent pas avec plus de deux chiffres exacts le nombre cherché; or, le champ électrique dû aux dipôles dont on sait calculer le moment est évalué à des millions de volts par centimètre (*cf.* HENRI ⁵⁹); par suite, dans les liquides regardés comme normaux, les molécules peuvent avoir un moment électrique infiniment petit par rapport à celui d'une molécule reconnue polaire, mais le retentissement de cette polarité minime sur les propriétés intimes du liquide est encore considérable. En conséquence, il est rationnel de chercher dans la polarité l'explication de tous les phénomènes observés dans les liquides et, dans le cas où la polarité n'a pas été mesurée, de faire appel aux développements les plus récents sur la représentation électronique de la constitution chimique.

Sur la polarité des solvants que j'ai employés nous avons des indications précises, puisque leurs moments électriques sont

tous connus. Le tableau * ci-dessous donne leurs valeurs μ que nous devons rapprocher des constantes diélectriques correspondantes ϵ .

Benzène.....	$\epsilon = 2,26$	$\mu = 0,08 \times 10^{-18}$
Toluène.....	2,33	0,46
<i>o</i> -Xylène.....	2,57	0,52
<i>m</i> -Xylène.....	2,38	0,4
<i>p</i> -Xylène.....	2,15	0,06
Chlorobenzène.....	10,95	1,52
<i>o</i> -Chlorotoluène.....	4,45	1,39
<i>m</i> -Chlorotoluène.....	5,55	1,60
<i>p</i> -Chlorotoluène.....	6,08	1,74
Nitrobenzène.....	37,8	3,89

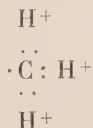
La polarité croît par l'introduction dans le noyau du benzène du groupe CH_3 , de l'atome Cl , et du groupe NO_2 ; parmi les trois xylènes, l'*o*-xylène présente le moment électrique maximum. *Les solubilités trouvées pour les acides benzoïques substitués se présentent donc dans un ordre semblable à celui des moments électriques des solvants.*

D'autre part, les acides benzoïques substitués ont incontestablement des molécules polaires; mais leurs moments électriques ne sont pas connus, sauf celui de l'acide benzoïque: WILLIAMS et ALLGEIER ⁶⁰ (*cf.* DEBYE, *loc. cit.*, p. 50) ont déduit de la mesure des indices de réfraction de ses solutions benzéniques

$$\mu = 1,0 \times 10^{-18}.$$

Si l'on admet que l'acide benzoïque forme des molécules doubles dans le benzène, c'est donc le moment électrique du complexe $(\text{C}^6\text{H}^5\text{CO}^2\text{H})^2$ que l'expérience a fourni à ces auteurs. Il est vraisemblable que le moment électrique de la molécule simple serait plus élevé, l'association ayant pour cause l'attraction mutuelle considérable des molécules polaires et pour effet la formation d'un quadrupôle de moment plus faible.

A la lumière de ces données, nous pouvons chercher à suivre les modifications produites par les substituants introduits dans le noyau benzénique sur la constitution de la molécule qui en résulte. En première approximation, nous supposons neutre la molécule du benzène et nous négligerons la déformation du noyau produite par les substituants. Le groupe CH_3 dont le schéma électronique est



amène donc trois charges positives sur le sommet où il se place, ces charges sont dans une situation très excentrique par rapport au noyau C^6H^5 ; la molécule du toluène est nettement polaire comme le montre son moment électrique relativement élevé.

* Cf. Landolt-Börnstein Tabellen, 4. Aufl., 1912; HENRI ⁶⁰ DEBYE ⁶⁰; C. P. SMYTH, *Dielectric constant and molecular structure*, The Chemical Catalog Co., Inc., New-York, 1931.

L'effet d'un second groupe CH^3 dépendra de sa position. S'il se trouve en ortho par rapport au premier, les noyaux positifs H^+ de l'un et de l'autre se repousseront mutuellement ; par suite ils s'éloigneront davantage du reste C^6H^4 , le moment électrique est certainement accru, la polarité de l'*o*-xylène est plus accentuée que celle du toluène, prévision justifiée par son plus grand moment électrique. Au contraire, deux groupes CH^3 en para ne laissent subsister aucune dissymétrie apparente dans la molécule, suivant la formule classique



la polarité du *p*-xylène n'est pas supérieure à celle du benzène.

Les grands moments électriques des dérivés chlorés et nitrés s'expliquent par l'accumulation des charges négatives de l'atome Cl ou du groupe NO^2 à grande distance du noyau benzénique ; de même la polarité plus élevée du *p*-chlorotoluène tient à la dissymétrie de la répartition des charges électriques qui confèrent le signe + à la région où se trouve le groupe CH^3 et le signe — à celle où se trouve l'atome Cl.

Il est difficile d'étendre ces considérations aux molécules des acides benzoïques substitués ; la variation considérable de la solubilité due à l'introduction d'un atome Cl ou d'un groupe NO^2 ferait supposer que la molécule subit une déformation énorme ; on aperçoit un indice de cette altération dans les valeurs très différentes des constantes d'équilibre *k* de la dissociation électrolytique des acides en solution aqueuse :

Acides

Benzoïque	=	$6,6 \times 10^{-5}$	<i>t</i> =20°
Toluiques	<i>o</i>	12,9	—
	<i>m</i>	5,6	<i>t</i> =25
	<i>p</i>	4,3	—
Chlorobenzoïques	<i>o</i>	132	<i>t</i> =32
	<i>m</i>	15,5	<i>t</i> =25
Nitrobenzoïques.	<i>o</i>	620	—
	<i>m</i>	35	—
Salicylique		100	—
Anthranilique		1,06	—

Mais il est impossible de formuler une relation simple entre cette constante et la solubilité dans un de nos solvants. Une telle relation se dégagerait peut-être de la mesure des moments électriques. Cette voie est encore ouverte à l'expérimentation.

L'étude approfondie du phénomène de dissolution nous imprègne de cette idée qu'il ne diffère pas dans son essence de la combinaison telle que la conçoivent les chimistes : combinaison durable lorsqu'il s'agit d'une espèce chimique, combinaison momentanée au sein d'une solution ; à la frontière des deux domaines, se placeraient tous les cas d'équilibre en phase liquide et, plus spécialement, les

équilibres de solvation, de polymérisation, de dissociation électrolytique. Pour l'avancement de nos connaissances sur le sujet, il semblerait désirable que des recherches soient instituées en vue de déterminer les propriétés cinétiques de l'état liquide : vitesses, libres parcours, etc... ; et comme la dissolution suppose une union passagère entre deux molécules différentes, la durée moyenne de cette union éclairerait vivement le mécanisme du phénomène. Dans d'autres chapitres de la physique (biréfringence électrique ou magnétique, viscosité), la notion de *temps de relaxation* s'est imposée aux chercheurs ; il n'est pas improbable qu'elle viendra bientôt jouer un rôle utile dans les théories de la solubilité.

RÉSUMÉ

1° Afin d'observer l'influence de l'isomérisie chez les dérivés bisubstitués du benzène sur leur pouvoir dissolvant, j'ai purifié par la distillation fractionnée seule ou combinée avec la congélation fractionnée deux groupes d'isomères, les trois xylènes et les trois chlorotoluènes, ainsi que les dérivés monosubstitués: toluène, chlorobenzène et nitrobenzène.

Pour les cinq solvants suivants: toluène, *m*-xylène, *p*-xylène, chlorobenzène et *o*-chlorotoluène, qui ont été étudiés au Bureau international des étalons physico-chimiques, à Bruxelles, la densité, le point d'ébullition et l'indice de réfraction déterminés au cours de mes recherches sont très voisins des valeurs de ces constantes fixées par le Bureau international.

2° J'ai signalé l'analogie des odeurs entre les corps ayant la même configuration dans les deux groupes:

- a) Toluène et xylènes (hydrocarbures);
- b) Chlorobenzène et chlorotoluènes (carbures chlorés).

3° Comme second constituant des solutions étudiées, j'ai utilisé l'acide benzoïque et ses dérivés substitués dans le noyau benzénique par CH_3 , Cl, NO_2 , OH et NH_2 . Tous ces acides ont été purifiés par des cristallisations répétées dans des solvants convenablement choisis. Leurs points de fusion sont généralement plus élevés que ceux que l'on trouve dans la littérature, même dans des travaux physico-chimiques.

4° J'ai déterminé les solubilités des acides benzoïques substitués par la méthode directe consistant essentiellement à analyser leurs solutions saturées par un procédé volumétrique.

La concordance des titres normaux de la liqueur chlorhydrique type étalonnée par rapport aux différents acides dissous est un indice de leur pureté; elle fait ressortir aussi la précision de la mesure des solubilités par la méthode directe.

5° J'ai montré que l'acide *o*-aminobenzoïque (anthranilique) pouvait être titré avec exactitude en présence de la thymol-phtaline servant d'indicateur; l'emploi de la phtaléine du phénol ne donne, au contraire, aucun résultat précis.

6° La détermination de la solubilité d'un acide benzoïque s'effectue à partir de deux solutions saturées préparées, l'une au moyen du solvant pur et de l'acide cristallisé, l'autre au moyen d'une solution saturée à une température supérieure à celle de l'essai. Les nombres obtenus ne concordent qu'autant que l'acide employé est rigoureusement pur. Ce fait peut être proposé comme un nouveau critérium de pureté d'un composé chimique.

7° Les 92 systèmes étudiés au point de vue statique sont énumérés dans la liste ci-après :

(1)	Acide benzoïque	+ toluène *.
(2)	—	+ <i>o</i> -xylène.
(3)	—	+ <i>m</i> -xylène.
(4)	—	+ <i>p</i> -xylène.
(5)	—	+ chlorobenzène.
(6)	—	+ <i>o</i> -chlorotoluène.
(7)	—	+ <i>m</i> -chlorotoluène.
(8)	—	+ <i>p</i> -chlorotoluène.
(9)	—	+ chlorure de benzyle.
(10)	—	+ nitrobenzène *.
(11)	Acide <i>o</i> -toluique	+ toluène.
(12)	—	+ <i>o</i> -xylène.
(13)	—	+ <i>m</i> -xylène.
(14)	—	+ <i>p</i> -xylène.
(15)	—	+ chlorobenzène.
(16)	—	+ <i>o</i> -chlorotoluène.
(17)	—	+ <i>m</i> -chlorotoluène.
(18)	—	+ <i>p</i> -chlorotoluène.
(19)	—	+ nitrobenzène.
(20)	Acide <i>m</i> -toluique	+ toluène.
(21)	—	+ <i>o</i> -xylène.
(22)	—	+ <i>m</i> -xylène.
(23)	—	+ <i>p</i> -xylène.
(24)	—	+ chlorobenzène.
(25)	—	+ <i>o</i> -chlorotoluène.
(26)	—	+ <i>m</i> -chlorotoluène.
(27)	—	+ <i>p</i> -chlorotoluène.
(28)	—	+ nitrobenzène.
(29)	Acide <i>p</i> -toluique	+ toluène.
(30)	—	+ <i>o</i> -xylène.
(31)	—	+ <i>m</i> -xylène.
(32)	—	+ <i>p</i> -xylène.
(33)	—	+ chlorobenzène.
(34)	—	+ <i>o</i> -chlorotoluène.
(35)	—	+ <i>m</i> -chlorotoluène.
(36)	—	+ <i>p</i> -chlorotoluène.
(37)	—	+ nitrobenzène.
(38)	Acide <i>o</i> -chlorobenzoïque .	+ toluène.
(39)	—	+ <i>o</i> -xylène.
(40)	—	+ <i>m</i> -xylène.
(41)	—	+ <i>p</i> -xylène.
(42)	Acide <i>o</i> -chlorobenzoïque .	+ chlorobenzène.
(43)	—	+ <i>o</i> -chlorotoluène.
(44)	—	+ <i>m</i> -chlorotoluène.
(45)	—	+ <i>p</i> -chlorotoluène.
(46)	—	+ nitrobenzène.
(47)	Acide <i>m</i> -chlorobenzoïque .	+ toluène.
(48)	—	+ <i>o</i> -xylène.
(49)	—	+ <i>m</i> -xylène.

* Données antérieures de SEIDELL ⁴¹, de MORTIMER ⁴³ et de CHIPMAN ³⁹.

(50)	Acide <i>m</i> -chlorobenzoïque.	+ <i>p</i> -xylène.
(51)	—	+ chlorobenzène.
(52)	—	+ <i>o</i> -chlorotoluène.
(53)	—	+ <i>m</i> -chlorotoluène.
(54)	—	+ <i>p</i> -chlorotoluène.
(55)	—	+ nitrobenzène.
(56)	Acide <i>o</i> -nitrobenzoïque ..	+ toluène.
(57)	—	+ <i>o</i> -xylène.
(58)	—	+ <i>p</i> -xylène.
(59)	—	+ <i>p</i> -xylène.
(60)	—	+ chlorobenzène.
(61)	—	+ <i>o</i> -chlorotoluène.
(62)	—	+ <i>m</i> -chlorotoluène.
(63)	—	+ <i>p</i> -chlorotoluène.
(64)	—	+ nitrobenzène.
(65)	Acide <i>m</i> -nitrobenzoïque ..	+ toluène.
(66)	—	+ <i>o</i> -xylène.
(67)	—	+ <i>m</i> -xylène.
(68)	—	+ <i>p</i> -xylène.
(69)	—	+ chlorobenzène.
(70)	—	+ <i>o</i> -chlorotoluène.
(71)	—	+ <i>m</i> -chlorotoluène.
(72)	—	+ <i>p</i> -chlorotoluène.
(73)	—	+ nitrobenzène.
(74)	Acide salicylique	+ toluène.
(75)	—	+ <i>o</i> -xylène.
(76)	—	+ <i>m</i> -xylène.
(77)	—	+ <i>p</i> -xylène.
(78)	—	+ chlorobenzène.
(79)	—	+ <i>o</i> -chlorotoluène.
(80)	—	+ <i>m</i> -chlorotoluène.
(81)	—	+ <i>p</i> -chlorotoluène.
(82)	—	+ nitrobenzène.
(83)	Acide <i>p</i> -oxybenzoïque ...	+ toluène.
(84)	Acide anthranilique	+ toluène.
(85)	—	+ <i>o</i> -xylène.
(86)	—	+ <i>m</i> -xylène.
(87)	—	+ <i>p</i> -xylène.
(88)	—	+ chlorobenzène.
(89)	—	+ <i>o</i> -chlorotoluène.
(90)	—	+ <i>m</i> -chlorotoluène.
(91)	—	+ <i>p</i> -chlorotoluène.
(92)	—	+ nitrobenzène.

8° Au cours de l'étude du système : acide benzoïque + toluène, j'ai rectifié deux données inexactes de la littérature relatives aux concentrations de la solution saturée à 0° et à 25°C. Ces rectifications s'imposaient en raison des conclusions que l'on pouvait tirer des solubilités correspondantes.

9° Les courbes représentatives de la solubilité en fonction de la température s'éloignent peu de la forme rectiligne lorsqu'elles sont construites au moyen des coordonnées :

$$x = \frac{1}{T}, \quad y = \log \gamma,$$

γ désignant le nombre des molécules de l'un des constituants pour 100 molécules en solution. J'ai établi les équations de ces droites pour les solutions d'acide benzoïque dans le toluène, le chlorobenzène et le nitrobenzène.

10° La solubilité de l'acide benzoïque croît lorsqu'on remplace le groupe CH_3 du toluène par Cl , puis par NO_2 . Les solubilités comparées du même acide dans les xylènes et dans les chlorotoluènes confirment cette remarque.

11° Les atomes ou radicaux substitués dans le reste C_6H_5 de l'acide benzoïque influencent fortement la solubilité du dérivé ; à l'exception du radical CH_3 , peu actif, tous les autres substituants considérés rendent l'acide moins soluble.

12° La règle de CARNELLEY et THOMSON établissant un parallélisme entre la fusibilité et la solubilité des isomères dissous dans un même liquide s'applique généralement aux dérivés isomères de l'acide benzoïque ; mais elle est en défaut par les acides toluïques ortho et méta dont les courbes de solubilité se coupent au-dessus de 35° .

13° Dans les systèmes formés de deux dérivés bisubstitués du benzène, l'analogie de leur configuration n'entraîne pas une solubilité maxima. Il en résulte que les solubilités des acides isomères dans des solvants isomères ne peuvent pas être prévues par une règle simple. La seule remarque générale qui ressort des mesures est le pouvoir dissolvant maximum de l'*o*-xylène, parmi les trois xylènes.

14° Ce fait doit être rapproché de la valeur élevée du moment électrique de la molécule d'*o*-xylène. Le même rapprochement s'impose en considérant l'augmentation de la solubilité de l'acide benzoïque quand on passe des hydrocarbures aux solvants chlorés et au nitrobenzène, les moments électriques de ces différents types de corps présentant la même gradation.

15° Par la mesure des conductibilités électriques des solutions d'acide benzoïque dans le toluène et le nitrobenzène, j'ai établi que la dissociation électrolytique est absolument négligeable dans les systèmes étudiés.

16° J'ai déterminé la masse moléculaire de plusieurs acides benzoïques substitués par cryoscopie dans le *p*-xylène ; les nombres obtenus sont sensiblement doubles de ceux que l'on calcule d'après la formule de ces acides. Cette constatation doit être retenue pour l'étude thermodynamique des solutions ; toutefois, elle n'introduit aucune modification dans les remarques relatives à l'influence de l'isomérisie sur la solubilité.

17° Au moyen d'un calorimètre de faible capacité, j'ai mesuré les chaleurs de dissolution de l'acide benzoïque dans le toluène et dans le *p*-chlorotoluène. Par extrapolation, j'ai déduit des nombres fournis par l'expérience les chaleurs limites de dissolution avec une approximation suffisante.

Incidentement, j'ai montré que les chaleurs spécifiques des solutions toluéniques et parachlorotoluéniques d'acide benzoïque peuvent être calculées par la règle des mélanges.

18° En possession des données expérimentales : grandeur moléculaire du corps dissous, concentration des solutions saturées en fonction de la température, chaleur limite de dissolution, j'ai confronté ces deux systèmes typiques avec la théorie des solutions idéales qui se résume dans l'équation différentielle de la courbe de solubilité établie par SCHRÖDER et par M. LE CHATELIER ; les solutions toluéniques et parachlorotoluéniques d'acide benzoïque s'écartent assez notablement de la solution idéale à la température ordinaire, mais l'écart s'atténue progressivement à température croissante et il devient très faible vers le point de fusion de l'acide. Étant donnée l'analogie des courbes de solubilité construites dans ce travail, cette conclusion paraît être applicable à tous les systèmes qui en font l'objet.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ I. OSTROMYSSLENSKY, J. prakt. Chem. 76-264-1907.
- ² TH. CARNELLEY et A. THOMSON, J. Chem. Soc. London. 53-782-1888.
- ³ WALKER et WOOD, J. Chem. Soc. London. 73-618-1898.
- ⁴ R. KREMANN, Monatsh. 28-7-1907.
- ^{4a} R. KREMANN et O. RODINIS, Monatsh. 26-125-1906.
- ⁵ B. ROOZEBOOM, Heterogene Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, II-322. Braunschweig, 1910.
- ⁶ BOGOJAWLENSKI, BOGOLJUBOV et WINOGRADOV, Chem. Zentr. 1907-I-1738.
- ⁷ N.-V. SIDGWICK, W.-J. SPURREL et T.-E. DAVIES, J. Chem. Soc. London. 107-1202-1915.
- ⁸ N.-V. SIDGWICK, *ibid.* 117-389-1920 et 117-396-1920.
- ⁹ N.-V. SIDGWICK et E.-K. EWBANK, *ibid.* 119-979-1921 et 121-1844-1922.
- ¹⁰ N.-V. SIDGWICK et W.-M. ALDOUS, *ibid.* 119-1001-1921.
- ¹¹ N.-V. SIDGWICK et H.-E. RUBIE, *ibid.* 119-1013-1921.
- ¹² N.-V. SIDGWICK et T.-W.-J.-TAYLOR, *ibid.* 121-1853-1922.
- ¹³ N.-V. SIDGWICK et S.-L. TURNER, *ibid.* 121-2256-1922.
- ¹⁴ N.-V. SIDGWICK et H. CLAYTON, *ibid.* 121-2263-1922.
- ¹⁵ N.-V. SIDGWICK et W.-M. DASH, *ibid.* 121-2586-1922.
- ¹⁶ N.-V. SIDGWICK et J.-A. NEILL, *ibid.* 123-2813-1923.
- ¹⁷ N.-V. SIDGWICK et E.-N. ALLIOT, *ibid.* 123-2819-1923.
- ¹⁸ N.-V. SIDGWICK et R.-K. CALLOW, *ibid.* 125-722-1924.
- ¹⁹ L.-L. CARRICK, J. phys. Chem. 25-628-1921.
- ²⁰ J. JOHNSTON, J. phys. Chem. 29-882-1925.
- ²¹ D.-H. ANDREWS, G.-T. KOHMAN et J. JOHNSTON, *ibid.* 29-914-1925.
- ²² D.-H. ANDREWS, *ibid.* 29-1041-1925.
- ²³ G.-T. KOHMAN, *ibid.* 29-1048-1925.
- ²⁴ G.-T. KOHMAN et D.-H. ANDREWS, *ibid.* 29-1317-1925.
- ²⁵ A.-R. COLLETT et J.-JOHNSTON, *ibid.* 30-70-1926.
- ²⁶ K. AUWERS, G. MANN et E. GIERIG, Z. physik. Chem. 42-513-1903.
- ²⁷ J.-H. HILDEBRAND, Solubility. New-York. 1924.
- ²⁸ H. LE CHATELIER, C. R. 100-50-1885.
- ²⁹ I. SCHRÖDER, Z. physik. Chem. 11-447-1883.
- ³⁰ G.-N. LEWIS, J. Am. Chem. Soc. 30-668-1908. Voir aussi G.-N. LEWIS et M. RANDALL, Thermodynamics and the free energy of chemical substances, 222, New-York. 1923.
- ³¹ A. WAHL, G. NORMAND et G. VERMEYLEN, Bull. Soc. chim. 31-530 et 570-1922.
- ³² H. ROBERT, C. R. 168-998-1916.
- ³³ J. TIMMERMANS, J. Chim. phys. 23-731-1926 ; 23-747-1926 ; 25-411-1928 ; 27-401-1930.

- ³⁴ D.-H. ANDREWS, G. LYNN et J. JOHNSTON, J. Am. Chem. Soc. 48-1274-1926.
- ³⁵ GRÄBE, Ann. 276-54-1893. Voir aussi VANINO, Handbuch der präparativen Chemie, 2-528, Stuttgart. 1914.
- ³⁶ A.-F. HOLLEMAN, Rec. trav. chim. 17-247-1898.
- ³⁷ I.-M. KOLTHOFF, trad. VELLINGER, La détermination colorimétrique des ions hydrogènes, 52, Paris, 1926.
- ³⁸ W. ALEXEJEV, Wied. Ann. 28-305 et 338-1886.
- ³⁹ J. CHIPMAN, J. Am. Chem. Soc. 46-2445-1924.
- ⁴⁰ H. LEE WARD, J. phys. Chem. 30-1316-1926.
- ⁴¹ A. SEIDELL, Solubilities of inorganic and organic compounds, New-York. 1919 et 1928.
- ⁴² C. K. ROSENBAUM et J.-H. WALTON, J. Am. Chem. Soc. 52-3568-1930.
- ⁴³ MORTIMER, J. Am. Chem. Soc. 45-633-1923.
- ⁴⁴ ETARD, Ann. Chim. Phys. (7)-2-512-1894.
- ⁴⁵ G. CHAPAS, C. R. 191-43-1930.
- ⁴⁶ G. CHAPAS, *ibid.* 191-257-1930.
- ⁴⁷ J.-T. BORNWATER et A.-F. HOLLEMAN, Rec. trav. chim. 31-230-1912. Voir A. SEIDELL, *loc. cit.* 139.
- ⁴⁸ KENDALL, DAVIDSON et ADLER, J. Am. Chem. Soc. 41-1481-1921.
- ⁴⁹ P. WALDEN, Das Leitvermögen der Lösungen, Berlin. 1924.
- ⁵⁰ MOULIN, J. Chim. phys. 7-301-1910.
- ⁵¹ PATERNO et MONTEMARTINI, Gazz. chim. ital. 197-246-1894.
- ⁵² M. BERTHELOT et ILOSVAY, Ann. Chim. Phys. (5)-29-336-1883.
- ⁵³ P. MONDAIN-MONVAL, Ann. Chim. (10)-3-91-1925.
- ⁵⁴ M. BERTHELOT, Traité pratique de calorimétrie chimique, Paris, 1905.
- ⁵⁵ A. JAQUEROD, Thèse, Genève, 1901.
- ⁵⁶ G. CHAPAS, C. R. 192-1446-1931.
- ⁵⁷ V.-J. KURBATOV, J. Soc. chim. Russ. 48-1748-1916.
- ⁵⁸ P. DEBYE, Polar molecules, New-York. 1929.
- ⁵⁹ V. HENRI, Structure des molécules, Paris. 1925.
- ⁶⁰ J.-W. WILLIAMS et R.-T. ALLGEIER, J. Am. Chem. Soc. 49-2416-1927.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.....	11
CHAPITRE PREMIER. — Isomérisie et solubilité.....	13
État du problème, 13.	
CHAPITRE II. — Expression numérique de la solubilité.....	18
CHAPITRE III. — Thermodynamique des solutions saturées.	21
CHAPITRE IV. — Description des corps étudiés.....	29
A. Solvants, 29. — Purification des solvants, 30. — Caractères de pureté des solvants, 32. — Remarques sur l'odeur des dérivés de benzène, 37.	
B. Constituants cristallisés, 37.	
CHAPITRE V. — Détermination des solubilités.....	48
Choix de la méthode, 48. — Description de la méthode directe, 50.	
CHAPITRE VI. — Résultats des mesures de solubilité	68
I. Acide benzoïque, 68. — II. Acides toluïques, 80. — III. Acides chlorobenzoïques, 87. — IV. Acides nitrobenzoïques, 91. — V. Acide salicylique, 94. Acide <i>p</i> -oxybenzoïque, 96. — VI. Acide anthranilique, 97.	
CHAPITRE VII. — État moléculaire des corps dissous.....	102
A. Dissociation électrolytique de l'acide benzoïque, 103. —	
B. Masses moléculaires des acides benzoïques substitués, 104.	
CHAPITRE VIII. — Calorimétrie des solutions	114
A. Méthode expérimentale, 114. — B. Système ; acide benzoïque + toluène, 127. — C. Système : acide benzoïque + <i>p</i> -chorotoluène, 133.	
Considérations théoriques sur les résultats expérimentaux..	136
Résumé	142
Bibliographie	147

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Chaleur de dilution des électrolytes.

Vu et approuvé :

Paris, le 8 Janvier 1932

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

C. MAURAIN.

Vu et permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLÉTY.

Imprimerie Emmanuel VITTE, 18, rue de la Quarantaine, Lyon. — 10.546.
